

6 薄膜・表面 | 一般セッション(口頭講演): 6.1 強誘電体薄膜

[17a-B3-1~8] 6.1 強誘電体薄膜

[17a-B3-1]

SmドーピングBiFeO₃薄膜におけるSm原子近傍の局所構造解析○川上 真梨花¹、中嶋 誠二¹、木村 耕治²、八方 直久³、大坂 藍¹、藤沢 浩訓¹、林 好一² (1.兵庫県大工、2.名工大工、3.広島市大情報)

[17a-B3-2]

渦分極を有するPbTiO₃/SrTiO₃人工超格子自立膜の作製○高橋 航平¹、近藤 真矢²、村井 俊哉³、高 磊³、吉野 正人¹、長崎 正雅¹、山田 智明^{1,4} (1.名大工、2.岡山大、3.産総研、4.東工大MDX)

[17a-B3-3]

プロトン伝導性酸化物BaSn_{0.6}In_{0.4}O_{2.8}膜の格子歪みと電歪特性○(M1)岩崎 航平¹、吉野 正人¹、長崎 正雅¹、山田 智明^{1,2} (1.名大工、2.東工大MDX)

[17a-B3-4]

ハフニウムが吸着したゲルマニウム表面と酸素分子の反応中に同時進行する酸化・還元反応

○(M1)本田 優斗¹、垣内 拓大¹、津田 泰孝²、吉越 章隆² (1.愛媛大学・院理工、2.原子力研究開発機構)

[17a-B3-5]

パイロクロア型酸化物Y₂Ti₂O₇におけるYサイト空間の制御○(M1C)名田 遥香¹、横手 俊哉¹、吉野 正人¹、長崎 正雅¹、設楽 一希²、森分 博紀^{2,3}、山田 智明^{1,3} (1.名大工、2.JFCC、3.東工大MDX)

[17a-B3-6]

Growth and Characterization of Epitaxial Co-Substituted Bismuth Ferrite Thin Film on Silicon Substrate

○(P)Jie Chen¹, Kei Shigematsu^{1,2,3}, Masaki Azuma^{1,2,3} (1.TokyoTech., 2.KISTEC, 3.Sumitomo Chemical Next-Generation Eco-Friendly Devices Collaborative Research Cluster, Tokyo Tech.)

[17a-B3-7]

電子線描画HSQをマスクに用いたBiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ナノドットの作製 (2)○(M1)中山 創¹、吉川 浩太¹、Lee Koomok¹、角嶋 邦之^{2,3}、星井 拓也^{2,3}、金子 智⁴、安井 学⁴、黒内 正仁⁴、重松 圭^{1,3,4}、東 正樹^{1,3,4} (1.東工大科技院、2.東工大工、3.東工大住友化学協働研究拠点、4.神奈川産技総研)

[17a-B3-8]

YbFe₂O₄ エピタキシャル薄膜の結晶相と組成の制御○嶋本 健人¹、葉山 琢充¹、市川 颯大¹、吉村 武¹、藤村 紀文¹ (1.大阪公立大工)

Sm ドープ BiFeO₃ 薄膜における Sm 原子近傍の局所構造解析

Local structure analysis around Sm atoms in Sm-doped BiFeO₃ thin films

兵庫県大工¹, 名工大工², 広島市大情報³

°(M1)川上 真梨花¹, 中嶋 誠二¹, 木村 耕治², 八方 直久³, 大坂 藍¹, 藤沢 浩訓¹, 林 好一²

Univ. of Hyogo¹, NI Tech.², Hiroshima City Univ.³

°M. Kawakami¹, S. Nakashima¹, K. Kimura², N. Happo³, A. I. Osaka¹, H. Fujisawa¹, and K. Hayashi²

E-mail: ei24y007@guh.u-hyogo.ac.jp

1. はじめに

ピスマスフェライト(BiFeO₃: BFO)に Sm をドープすると結晶構造が変化し、ドープ量 14 at% 付近では菱面体晶と直方晶が混在し(組成相境界: MPB)、極めて高い圧電性を示す¹⁾。本研究では、特定の元素周辺の構造を可視化できる蛍光 X 線ホログラフィー(XFH: X-ray Fluorescence Holography)を用いて、MPB 組成をもつ Sm ドープ BiFeO₃ 薄膜の Sm 原子近傍の三次元的な局所構造観察を行い、結晶構造変化の解明を目指した。

2. 実験方法

基板には、(001)面が<110>方向に 4°微傾斜した SrTiO₃ を使用した。基板は BHF で前処理を行い、大気中で高温アニールを行った。RF マグネトロンスパッタ法を用い、基板温度 650°C、成膜圧力 0.5 Pa、成膜速度 1.9 nm/min で膜厚 1 μm の Sm 14 at% ドープ BFO 薄膜を成膜した。XFH 測定は KEK Photon Factory BL-6C で実施した。入射 X 線のエネルギーを 7.0 keV から 16.0 keV まで 0.5 keV ステップで変化させ、Sm Lα ホログラムを計 19 パターン記録した。

3. 実験結果および考察

記録したホログラムから Barton のアルゴリズム²⁾により再生した、BiO 面 (中心原子である Sm 原子からの距離 $z = 3.96 \text{ Å}$) の Bi 原子像を Fig.1 に、FeO 面 ($z = 1.98 \text{ Å}$) の Fe 原子像を Fig.2 に示す。濃い青色のスポットが、Bi もしくは Fe 原子に対応する。Sm 原子から見た Bi と Fe 原子の位置は、Bi 原子から見たものと一致しており、Sm ドープ BFO では Sm は Bi 原子を置換していることがわかる。また、Fig.1 では、 $(x, y) = (0, 4)$ などに Bi 原子が存在しており、BFO(001)面が面内で 45°回転した $\sqrt{2}$ 倍の単位胞が観察されている可能性がある。

参考文献

- 1) S. Fujino *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 202904 (2008).
- 2) J. J. Barton, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(12), 1356-1359 (1988).

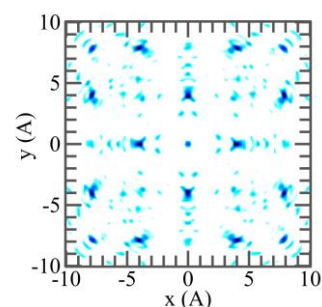


Fig. 1 Bi atomic image of BiO plane (distance from Sm atom $z = 3.96 \text{ Å}$)

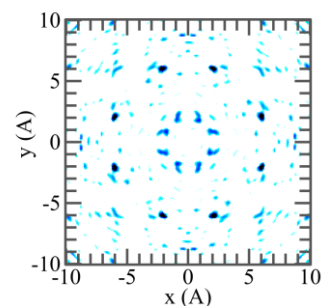


Fig. 2 Fe atomic image of FeO plane ($z = 1.98 \text{ Å}$)

渦分極を有する PbTiO₃/SrTiO₃ 人工超格子自立膜の作製

Fabrication of freestanding PbTiO₃/SrTiO₃ artificial superlattice films with vortex polarization

名大工¹, 岡山大², 産総研³, 東工大 MDX⁴ [○](M1)高橋 航平¹, 近藤真矢², 村井俊哉³, 高磊³,
吉野 正人¹, 長崎 正雅¹, 山田 智明^{1,4}

Nagoya Univ.¹, Okayama Univ.², AIST³, Tokyo Tech. MDX⁴, [○](M1)Kohei Takahashi¹, Shinya Kondo²,
Shunya Murai³, Rai Kou³, Masahito Yoshino¹, Takanori Nagasaki¹, Tomoaki Yamada^{1,4}

E-mail: t-yamada@energy.nagoya-u.ac.jp

1. 諸言

2016年にPbTiO₃(PTO)_n/SrTiO₃(STO)_n人工超格子において、各層のユニットセル数を10<n<18の範囲に制御したとき、PTO層に渦分極構造が形成されることが報告された。^[1]この渦分極はPTOの格子歪みによる弾性エネルギーと、界面の静電エネルギー、分極を回転させるための勾配エネルギーの絶妙なバランスによって成り立っている。そこで我々は、この人工超格子を基板から剥離して自立膜にすると、上記のエネルギーのバランスが変化し、渦分極の特性が変化する可能性があると考えた。

2. 実験方法

パルスレーザー堆積法を用いて DyScO₃(001)_{pc} 基板上に電極として SrRuO₃(SRO)を 30 nm 成膜し、その上に全体膜厚が 100nm, 各 PTO 層と STO 層のユニットセル数が 14 となるように人工超格子薄膜を成膜した。また、基板と SRO の間に水溶性犠牲層 Sr₃Al₂O₆ (SAO)を 30 nm 成膜したものを別途に作製した。水溶性犠牲層を導入した試料は純水に数日間浸水させることによって超格子をガラス板上に剥離・転写した。構造評価には反射高速電子線回折および X 線回折を用いた。

3. 結果及び考察

図 1 に SRO/DyScO₃(001)_{pc} 上に作製した人工超格子薄膜の XRD 2θ/ω パターンを示す。図から分かるように、水溶性犠牲層を導入しない場合は、分極が水平方向に向いた a₁/a₂ ドメインと、渦分極ドメインのそれぞれによる 2 種類の超格子ピークが観察された。しかし、水溶性犠牲層を導入すると渦分極に起因するピークは観測されず、これは犠牲層を導入したことにより超格子にかかる歪みが変わり、渦分極の形成に必要なエネルギーバランスが変化したことが原因と考えられる。そのため、水溶性犠牲層を溶解することで人工超格子の自立膜の作製に成功(図 2(a))したが、渦分極を有した超格子の自立膜を作製するために、水溶性犠牲層を用いずに SRO をエッチング液で溶解することを試みた。図 2(b)に示すように、剥離後の膜は小片に割れているが、約 100um×400um の面積を持つ自立膜を作製することができた。

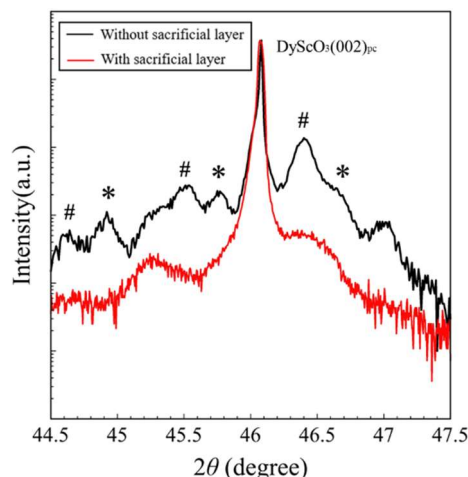


Fig.1. XRD 2θ/ω patterns for PTO/STO superlattice thin films on SRO/DSO(001)_{pc} with/without SAO sacrificial layer. * and # indicate the peaks owing to a₁/a₂ and vortex domains.

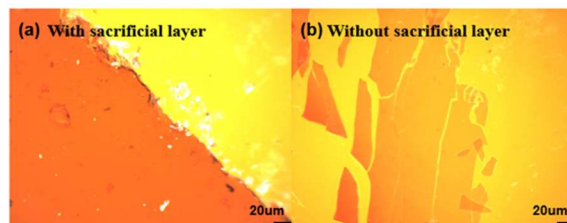


Fig.2. Optical images for the exfoliated PTO/STO superlattice thin films from SRO/DSO(001)_{pc} with/without SAO sacrificial layer.

参考文献

[1] A.K. Yadav *et al.*, Nature **530**, 198 (2016).

プロトン伝導性酸化物 $\text{BaSn}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{O}_{2.8}$ 膜の格子歪みと電歪特性

Lattice distortion of proton conducting oxide $\text{BaSn}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{O}_{2.8}$ films

and their electrostrictive property

名大工¹, 東工大 MDX² ○^(M1)岩崎 航平¹, 吉野 正人¹, 長崎 正雅¹, 山田 智明^{1,2}

Nagoya Univ.¹, Tokyo Tech. MDX², ○^(M1)Kohei Iwasaki¹, Masahito Yoshino¹, Takanori Nagasaki¹,

Tomoaki Yamada^{1,2}

E-mail: t-yamada@energy.nagoya-u.ac.jp

1. 緒言

MEMS 等に使われる代表的な圧電材料の多くは鉛を含むため、鉛を含まない圧電材料の開発が進んでいる。近年、 In^{3+} 添加 BaZrO_3 をはじめとするいくつかのプロトン伝導性酸化物が、水蒸気が溶解することで大きな電歪効果を示すことが発見された^[1]。結晶中のプロトンの挙動と格子歪みの関係を調べるためには、結晶粒界がホッピングに与える影響や格子歪みの結晶方位依存性を調べるのが不可欠である。しかし、これらを単結晶で調べた例はなく、大きな電歪効果のメカニズムの詳細は明らかになっていない。そこで本研究では、粒界が少ないエピタキシャル膜を創成し、水蒸気溶解による格子歪みと電歪特性を測定することを目的とした。

2. 実験方法

$\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上に下部電極として膜厚 30 nm の SrRuO_3 膜と膜厚 3.0 μm のプロトン伝導性酸化物 $\text{BaSn}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{O}_{2.8}$ (BSI) 膜をパルスレーザー堆積法で作製した。その後、水蒸気溶解処理と電子ビーム蒸着法による半径 100 μm の Pt 上部電極の作製を行った。 SrRuO_3 と BSI の構造評価には X 線回折法 (XRD) と反射高速電子線回折法 (RHEED) を、BSI の微細構造の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。上部電極内の BSI の格子定数を評価するために、コリメータで入射 X 線を絞って XRD $2\theta/\omega$ スキャンを行った。BSI の格子ひずみの電場応答については、BSI に静的な直流電場を印加しながら、XRD 測定を行った。

3. 結果及び考察

図 1 に BSI/ SrRuO_3 / $\text{SrTiO}_3(001)$ における BSI $\{101\}$ 面および $\text{SrTiO}_3\{101\}$ 面の XRD ϕ スキャンの測定結果を示す。両者ともに 4 回対称のピークが確認されたことから、BSI は SrRuO_3 / $\text{SrTiO}_3(001)$ 上に cube-on-cube でエピタキシャル成長したことが明らかになった。また、SEM による微構造観察から、BSI に明確な粒界がないことを確認した。図 2 に水蒸気溶解処理前後の XRD $2\theta/\omega$ スキャンの測定結果を示す。BSI 002 のピークは水蒸気溶解後に低角側にシフトし、水蒸気溶解によって格子にプロトンが取りこまれて格子定数が増加したことが示唆された。上部電極作製後に水蒸気溶解処理を行った試料と比較して、上部電極作製前に水蒸気溶解処理を行った試料の方が BSI の格子定数は大きく、プロトン濃度が高いことが示唆された。また、水蒸気溶解処理を行った試料に対して静的な電場を印加しながら $2\theta/\omega$ スキャンを行った結果、電場の方向によらず BSI の格子定数が減少し、負の電歪効果を示す可能性が示唆された。

4. 参考文献

[1] E. Makagon *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **31**, 2104188 (2021).

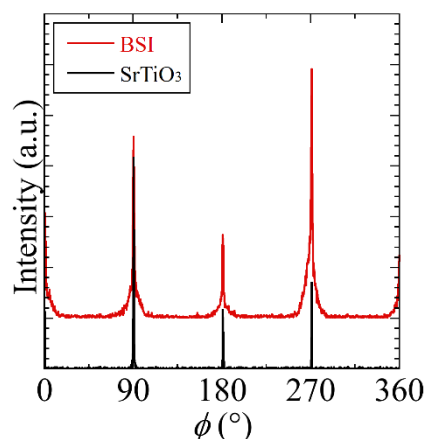


図 1 BSI/ SrRuO_3 / $\text{SrTiO}_3(001)$ における $\{101\}$ 面の XRD ϕ スキャン。

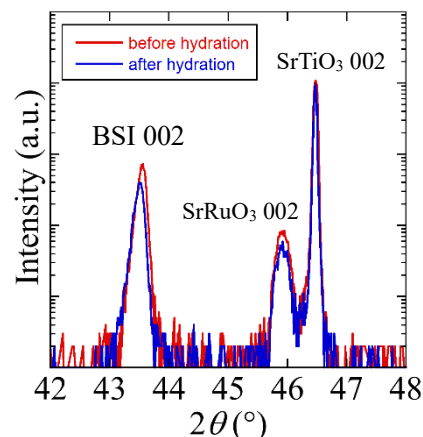


図 2 BSI/ SrRuO_3 / $\text{SrTiO}_3(001)$ における水蒸気溶解処理前後の $2\theta/\omega$ スキャン。

ハフニウムが吸着したゲルマニウム表面と酸素分子の反応中に 同時進行する酸化・還元反応

Simultaneous progresses of oxidation and reduction during thermal oxygen molecules
exposure to hafnium adsorbed germanium (100) surface

愛媛大学・院理工¹ 原子力研究開発機構² [○](M1)本田優斗¹ 垣内拓大¹ 津田泰孝² 吉越章隆²

Ehime Univ.¹, JAEA², [○](M1) Yuto Honda¹, Takuhiro Kakiuchi¹, Yasutaka Tuda², Akitaka Yoshigoe¹

E-mail: m811016u@mails.cc.ehime-u.ac.jp

high- κ 材料を絶縁膜とした金属酸化物半導体トランジスタの開発では、ケイ素に代わる基板材料としてゲルマニウム (Ge) に注目が集まっている。しかし Ge 上に high- κ 材料である二酸化ハフニウムを製膜した場合、界面アモルファス層が部分的に結晶化を起こし、デバイス性能を劣化させる [1]。本研究では Ge(100) 清浄表面上にハフニウム (Hf) を吸着させ、酸化進行中の表面界面の化学状態変化を放射光光電子分光法により観測し、酸化反応機構を考察した。

実験は SPring-8 の BL23SU で行った。試料は、超高真空槽内で Ge(100)-2×1 の清浄表面に対して電子線加熱法で発生させた Hf 蒸気を 2 ML (monolayer: 1 ML = 2.4 Å) 相当曝露して作製した。これに超高純度の酸素ガスを断続的に導入して反応させた。酸素を導入するたびに Ge 3d、Hf 4f、O 1s の内殻準位スペクトル (CLS) を測定し、Voigt 関数によるピークフィッティングで成分分離解析を行った。バックグラウンドの除去は Shirley 法で行った。

Ge 3d CLS より、Hf 曝露後には 2 つの生成物が存在することがわかった。2 つのピークは Ge バルクのピークより低結合エネルギー (BE) 側に現れたことから Hf と Ge の化合物 (HfGe) とし、CLS の深さ分解測定から界面成分と表面成分に帰属した。Fig.

は、酸化反応中における CLS の成分分離で現れた (a) 表面・界面の HfGe、Ge 酸化物、Ge 基板及び Hf 膜表面に偏析した Ge (Ge⁰)、

(b) Hf 酸化物 (Hfⁿ⁺, $n = 1, 2, 3, 4$) のピーク面積の酸素曝露量に対するプロットである。酸化過程は各成分の増減から 3 つの領域に分けられた。領域 I では、Fig. (a) の界面 HfGe の面積減少と Ge 酸化物の面積増加、Fig. (b) の Hf²⁺、Hf³⁺、Hf⁴⁺ の面積増加から、界面 HfGe の酸化が起きたと考えた。領域 II では Fig. (b) の Hf⁴⁺ の面積減少、Hf³⁺ と Hf²⁺ の面積増加から、Hf の還元が起こることがわかった。同時に Fig. (a) で Ge⁰ の面積が増減した。これは表面偏析 Ge 層の形成に由来すると考えられ、Hf 酸化物層中を拡散する Ge が Hf を還元したと考えられる。領域 III では Ge 酸化物の面積増加から、表面偏析 Ge の酸化が進行したと考えられた。

Reference [1] 鳥海 明 応用物理 **75** (12) 1457 (2006)

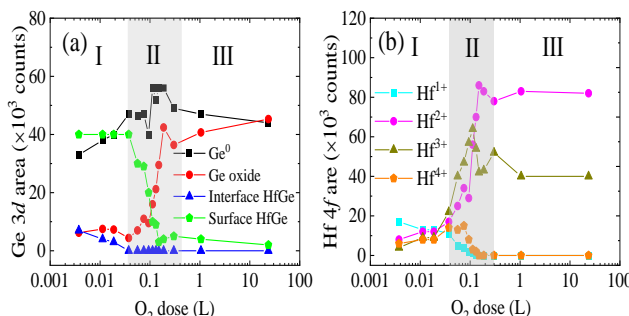


Fig. Peak-area plots as a function of oxygen dosages:

(a) Ge⁰, surface HfGe, interface HfGe and Ge oxide curves / (b) Hf¹⁺, Hf²⁺, Hf³⁺ and Hf⁴⁺ curves

パイロクロア型酸化物 $Y_2Ti_2O_7$ における Y サイト空間の制御

Control of Y-site occupancy in pyrochlore-type oxide $Y_2Ti_2O_7$



名大工¹, JFCC², 東工大 MDX³ ^{○(M1C)}名田 遥香¹, 横手 俊哉¹, 吉野 正人¹,

長崎 正雅¹, 設楽 一希², 森分 博紀^{2,3}, 山田 智明^{1,3}

Nagoya Univ.¹, JFCC², Tokyo Tech. MDX³ ^{○(M1C)} Haruka Nada¹, Shunya Yokote¹,

Masahito Yoshino¹, Takanori Nagasaki¹, Kazuki Shidara², Hiroki Moriwake^{2,3}, Tomoaki Yamada^{1,3}

E-mail: t-yamada@energy.nagoya-u.ac.jp

電気自動車などに使用される積層セラミックコンデンサ (MLCC) は温度によって静電容量が変化しないことが重要である。Bi や Pb を含む常誘電体パイロクロア酸化物のなかには、 $Bi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5}O_7$ をはじめとして誘電率が比較的に高くかつ温度安定な材料があることが知られており、その誘電特性は A サイトイオンの存在位置が広がりをもっていることに起因すると考えられている^[1]。しかし MLCC の製造や環境保全の観点からは Bi や Pb を含まない材料が望ましい。そこで本研究では、パイロクロア型酸化物 $Y_2Ti_2O_7$ (YTO) の Y の一部を、イオン半径の小さな Sc や大きな La で置換することで Y サイトの空間制御を試みた。薄膜の作製にはパルスレーザー堆積法を用い、YTO に Sc と La を共添加した $(Y_{1-x-y}Sc_xLa_y)_2Ti_2O_7$ を Pt/ Al_2O_3 (0001) 上にコンビナトリアル成膜することで、全組成領域を 1 つの薄膜上に形成した。その後、Pt 上部電極を電子ビーム蒸着法で作製した。構造評価には X 線回折法 (XRD)、電気特性評価には LCR メータを用いた。第一原理計算には VASP コードを使用し、全エネルギー計算および構造最適化計算を行なった。

図 1 に YTO/Pt/ Al_2O_3 (0001) の RHEED パターンを示す。YTO 薄膜は高い表面平滑性を有し、Pt/ Al_2O_3 (0001) 上に(111)エピタキシャル成長することが分かった。また第一原理計算から、YTO の Y の一部をイオン半径の小さな Sc で置換すると、Sc は複数の存在位置を有する可能性があることが分かった (図 2 参照)。一方で、Sc を添加することで格子定数が減少することから、Sc の濃度の増加に伴い Sc の存在位置の広がりが抑制される可能性がある。そこで、Y に比べて大きなイオン半径を有する La を Sc と共添加した構造について第一原理計算を行った。その結果、La の添加によって格子定数は増加し、Sc の存在位置の広がり大きさの目安となる周囲の酸素イオンの重心からのずれも大きくなる傾向があることが分かった。実際に $(Y_{1-x-y}Sc_xLa_y)_2Ti_2O_7$ 薄膜を作製して構造評価を行った結果、Sc と La を共添加した一部の組成でパイロクロア構造に起因する強い(111)ピークが観測され、共添加によってパイロクロア構造を維持したまま格子定数の増加が可能であることが分かった (図 3 参照)。これらの結果から、Sc と共に La を添加することで、Sc の濃度の増加に伴う存在位置の広がりの減少を抑制できる可能性があることが示された。

参考文献:

[1] A. Tagantsev *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 032901 (2005).

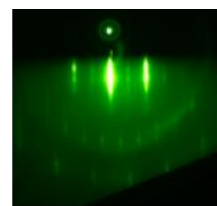


Fig.1. RHEED pattern of YTO/Pt/ Al_2O_3 (0001).

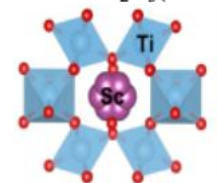


Fig.2. Stable positions of Sc substituting Y.

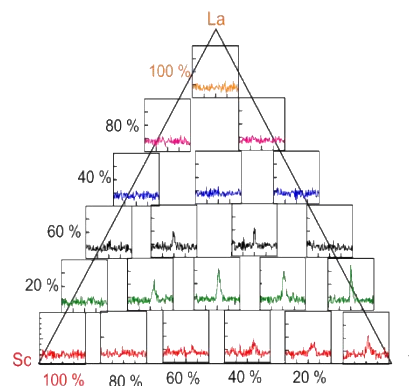


Fig.3. XRD $2\theta/\omega$ scans of $(Y_{1-x-y}Sc_xLa_y)_2Ti_2O_7$ films for 2θ in the range of 13° to 17° .

Growth and Characterization of Epitaxial Co-Substituted Bismuth Ferrite Thin Film on Silicon Substrate

IIR, TokyoTech.¹, KISTEC², Sumitomo Chemical Next-Generation Eco-Friendly Devices

Collaborative Research Cluster, Tokyo Tech.³

◦Jie Chen¹, Kei Shigematsu^{1,2,3}, Masaki Azuma^{1,2,3}

E-mail: chen.j.bb@m.titech.ac.jp

Abstract

The Co-substituted bismuth ferrite thin films grown on perovskite substrates have demonstrated promise as a multiferroic material for nonvolatile magnetic memory devices with low power consumption [1-2]. For further device integration, it is essential to select a substrate compatible with silicon-CMOS processing. In this presentation, we will show our recent progress in growing epitaxial thin film of $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ (BFCO) on the silicon substrate and the investigation of the crystal structure, ferroelectric and ferromagnetic domain structures, and magnetic properties of the thin film.

Experimental methods

BFCO thin films were prepared on (001)-oriented Si substrate with $\text{SrRuO}_3/\text{Pt}/\text{ZrO}_2$ coated wafer (KRYSTAL Wafer, I-PEX Inc.) by using pulsed laser deposition with a KrF excimer laser ($\lambda = 248$ nm). A pulsed laser was focused on stoichiometric target of BFCO with a fluence of 1.1 J/cm^2 and a repetition rate of 4 Hz. The substrate was kept at 660°C in an oxygen partial pressure of 15 Pa during the deposition. The crystal structure of the thin film was investigated by X-ray diffraction (XRD) measurements. Ferroelectric and ferromagnetic domains were observed by piezoresponse force microscope (PFM) and magnetic force microscope (MFM), respectively.

Results

The out-of-plane 2θ - ω XRD profile of BFCO thin film, compared with the profile of Si substrate, is shown in Figure 1 (a). The BFCO thin film exhibits $00h$ reflections of pseudocubic perovskite notation (denoted by “pc”) without any impurity phases. The reciprocal space maps (RSMs) around 203_{pc} and 113_{pc} are shown in Figure 1 (b), which is an indicative of a M_A phase of BFCO [3]. The smooth surface was obtained as shown in Figure 1 (c). The successful growth of M_A -phase BFCO thin film on the Si substrate provided us the opportunity to investigate ferroelectric and ferromagnetic domain structures of the thin film, the results of which will be presented.

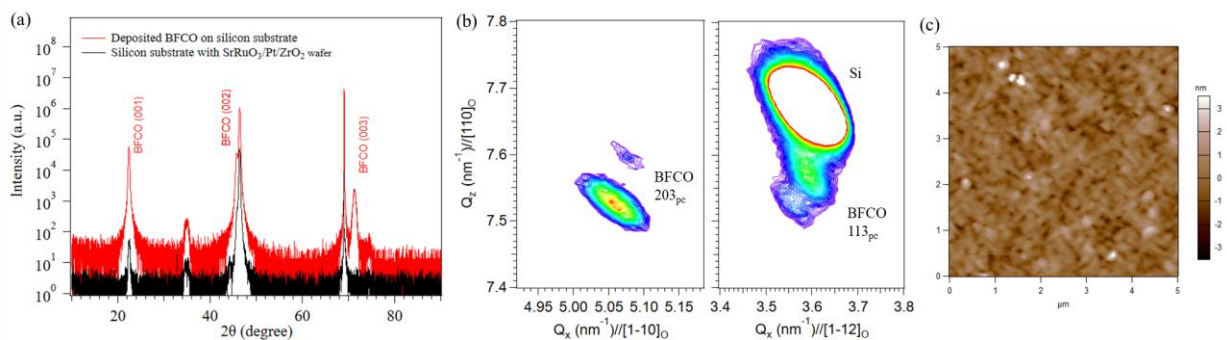


Figure 1 (a) The XRD 2θ - ω profile of the BFCO thin film and silicon substrate with $\text{SrRuO}_3/\text{Pt}/\text{ZrO}_2$ wafer. (b) Reciprocal space maps of the BFCO thin film around 203_{pc} and 113_{pc} reflections of BFCO thin film [3]. (c) AFM image of BFCO thin film on Si substrate.

Reference

- [1] H. Hojo et al., *Adv. Mater.*, **30**, 1705665 (2018).
- [2] K. Shimizu et al., *Nano Lett.*, **19**, 1767 (2019).
- [3] H. M. Christen et al. *Phys. Rev. B* 83, 144107 (2011).

電子線描画 HSQ をマスクに用いた $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ ナノドットの作製 (2)

Fabrication of $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ nanodot array with electron-beam-lithographed HSQ mask (2)

東工大科学技術創成研究院¹, 東工大工学院², 東工大住友化学次世代環境デバイス協働研究拠点³, KISTEC⁴

○(M1) 中山 創¹, 吉川 浩太¹, Lee Koomok¹, 角嶋 邦之^{2,3}, 星井 拓也^{2,3},

金子 智⁴, 安井 学⁴, 黒内 正仁⁴, 重松 圭^{1,3,4}, 東 正樹^{1,3,4}

IIR, Tokyo Tech.¹, School of Engineering, Tokyo Tech², Sumitomo Chemical Next-Generation Eco-Friendly Devices Collaborative Research Cluster, Tokyo Tech.³, KISTEC⁴

°Hajime Nakayama¹, Kota Yoshikawa¹, Koomok Lee¹, Kuniyuki Kakushima^{2,3}, Takuya Hoshii^{2,3}, Satoru Kaneko⁴, Manabu Yasui⁴, Masahito Kurouchi⁴, Kei Shigematsu^{1,3,4}, Masaki Azuma^{1,3,4}

E-mail: nakayama.h.ai@m.titech.ac.jp

【緒言】我々は次世代の低消費電力不揮発性メモリへの応用を目指し、室温で強誘電・弱強磁性を併せ持つ $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ (BFCO) を研究している。これまでにプローブ顕微鏡を用いた局所的な電場印加磁化反転の観測[1]や、陽極酸化アルミナのポーラス構造を利用した単一の強誘電・強磁性ドメインをもつ BFCO ナノドットの作製[2]を報告している。さらに、前回の講演では、水素シルセスキオキサン (HSQ) を用いた電子線描画プロセスを開発し、より形状が均一な、1 辺約 200 nm の BFCO ナノドットの合成を報告した[3]。本発表では、この 200 nm ナノドットでの電場印加による分極・磁気ドメインの変化の観察に加えて、BFCO ナノドットのさらなる微細化を試みた結果を報告する。

【実験方法】Nb:SrTiO₃ (100) 基板上に HSQ をスピコートして、電子ビーム描画したのち、水酸化テトラメチルアンモニウム溶液にて現像し、HSQ のマスクを得た。このマスク上に BFCO をパルスレーザー蒸着した後、溶液プロセスによりマスクを除去した。表面観察には走査型電子顕微鏡 (SEM)・原子間力顕微鏡 (AFM)・圧電応答顕微鏡 (PFM)・磁気力顕微鏡 (MFM) を用いた。

【結果と考察】図 1 は、1 辺 200 nm の BFCO ナノドットの PFM ならびに MFM 像である。カンチレバーを介した電圧印加によって、分極反転による PFM のコントラスト変化と同時に MFM 像のコントラストも変化した。しかし、このドットは分極・磁気ドメインがともにマルチドメインであるため、磁気像の明瞭な反転は認められなかった。分極・磁気ドメインを単一化するためには、ナノドットのサイズを 100 nm 程度にする必要があるため[2]、この大きさのナノドットの電子線描画 HSQ プロセスでの作製を試みた。図 2(a) は得られた HSQ マスクの SEM 像である。暗い部分が HSQ に該当し、開孔部は一辺 150 nm 設計のところ、実際には 100–200 nm 程度であった。図 2(b,c) はこの BFCO ナノドットの AFM 形状像および高さプロファイルである。マスク孔の形状とサイズが合致したナノドットが見られ、その高さは約 30 nm と先行研究[2]に比べて増大させることに成功した。このドットの PFM・MFM 像は当日報告する。

【参考文献】[1] K. Shimizu *et al.*, *Nano Lett.* **19**, 1033 (2019). [2] K. Ozawa *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **16**, 20930 (2024). [3] 中山他、第 71 回応物春季学術講演会、23a-12H-9.

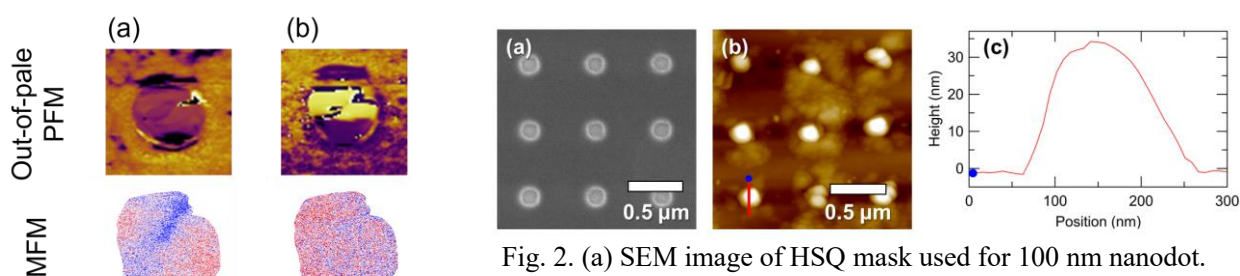


Fig. 2. (a) SEM image of HSQ mask used for 100 nm nanodot. (b) AFM topography of BFCO nanodot array, (c) Height profile of the red line.

Fig. 1. PFM and MFM images of (a) as-grown and (b) -10 V poled BFCO 200 nm nanodot.

YbFe₂O₄ エピタキシャル薄膜の結晶相と組成の制御

Control of the crystal phase and the composition of YbFe₂O₄ epitaxial thin films

大阪公立大工¹, 嶋本 健人¹, 葉山 琢充¹, 市川 颯大¹, 吉村 武¹, 藤村 紀文¹

Osaka Metro. Univ.¹, K. Shimamoto¹, T. Hayama¹, S. Ichikawa¹, T. Yoshimura¹, N. Fujimura¹

E-mail: fujim@omu.ac.jp

【はじめに】YbFe₂O₄ は、結晶内で三角格子を構成する同数の Fe²⁺ と Fe³⁺ による電荷のフラストレーション状態に起因して、電荷・スピンの配列に秩序化が生じ、~330K 以下で電子強誘電性、~250K 程度でフェリ磁性が発現するマルチフェロイック物質である[1]。しかし、YbFe₂O₄ 相は強還元雰囲気下でのみ相形成する[2]ため、単相のバルク単結晶試料においても Fe の脱離による~10at%程度の Fe 欠損が生じる[3]。また、薄膜においては、YbFe₂O₄ エピタキシャル成長しているにも関わらず 35at%程度の Fe 欠損が生じることを報告している[4]。本報告では、PLD 成長過程における気相状態や Fe 過剰ターゲットの利用が YbFe₂O₄ エピタキシャル薄膜の結晶相や金属組成におよぼす影響について報告する。

【実験方法と結果】成長基板に(111)YSZ 基板を用い、基板温度 800 °C、酸素導入無し (~1.0×10⁻⁷ Torr)で PLD を用いて製膜した。その際、1 個または 6 個の Yb-Fe-O 系ターゲットを用いて、Yb:Fe=1:2 となるよう制御した。PLD 成長条件による組成変化については、レーザー条件の変化に着目し、プラズマプルームの発光スペクトルの変化を発光分光分析を用いて評価した。結晶相の同定には XRD、薄膜金属組成は EPMA を用いて評価した。まず、成長時の基板直下におけるプルーム中の原子状活性種 Fe*, Yb*, O* の発光強度比 O*/(Fe*+Yb*) を横軸に、薄膜の成長レートを縦軸にとり、酸素活性種強度 O* が 1500cps 以下の様々なレーザー条件で作製した試料の結晶相を Fig.1(a) に示す。活性種強度比 O*/(Fe*+Yb*) が約 5 以下、成長レートが 0.008[nm/shots] 以下のとき、準安定相である YbFe₂O₄ 相の優先的な成長が確認できる。しかしながら、活性種強度比や成長レートの増加に伴って、YbFe₂O₄ 相の成長が抑制され、3 価の Fe イオンのみを含む YbFeO₃ 相が成長することが明らかになった。次に、金属活性種強度比 Fe*/Yb* の増大に伴う薄膜金属組成比 Fe/Yb の変化を Fig.1(b) に示す。

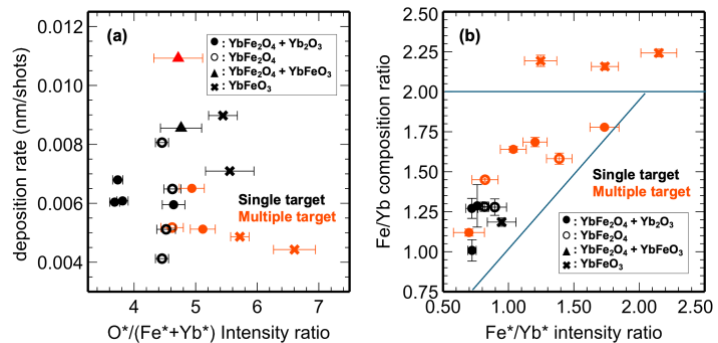


Fig. 1 The result of phase formation by changing O*/(Fe*+Yb*) intensity ratio and deposition rate (a), and Fe/Yb composition ratio of thin films by changing Fe*/Yb* intensity ratio, fabricated by both single and multiple target PLD method.

す。1 個のターゲットを用いて製膜した試料は、いずれも試料組成 Fe/Yb~1.3 程度である。一方、6 個のターゲットを用いて製膜した試料では、金属活性種強度比 Fe*/Yb* の増大に伴って薄膜金属組比 Fe/Yb が増大し、Fe/Yb = ~1.8 程度の YbFe₂O₄ 薄膜を得た。既報のように、この組成域では、Fe の点欠陥が安定化していると考えられるが、これまでに化学量論組成の Fe/Yb~2.0 近傍の試料は得られていない[4]。当日は、Yb:Fe=1:2+ α となるようなターゲットを用いて製膜した結果も併せて報告し、Fe 欠損を抑制した YbFe₂O₄ 薄膜形成手法についてより詳細に議論する。

【参考文献】[1] N. Ikeda, et al. Nature, 436, 1136 (2015), [2] N. Kimizuka et.al, Handbook of the Phys. And Chem. of Rare Earth, 13, chap.90, (1990), [3] K. Fujiwara et al. Trans. Mat. Res. Soc. Japan 41, 139 (2016), [4] K. Shimamoto et al., Jpn J. Appl. Phys., 59 SPPB07 (2020).

6 薄膜・表面 | 一般セッション(口頭講演): 6.1 強誘電体薄膜

[17p-B3-1~18] 6.1 強誘電体薄膜

[17p-B3-1]

水熱法で作製した自己分極(001)配向エピタキシャル(Bi,K)TiO₃-PbTiO₃膜の結晶構造及び強誘電特性

○(D)胡 雨弦¹、村下 太一¹、岡本 一輝¹、舟窪 浩¹ (1.東工大物院)

[17p-B3-2]

急速分極凍結によって誘起されたシアン化ビニリデン(VDCN)/酢酸ビニル(VAc)共重合体の圧電特性

○(M2)吉武 晃生¹、児玉 秀和²、中嶋 宇史¹ (1.東理大物工、2.小林理研)

[17p-B3-3]

BiFe_{1-x}Mn_xO₃エピタキシャル膜の結晶構造と電気的特性

○(B)藤原 輝羅¹、Aphayvong Sengsavang¹、高城 明佳¹、高木 昂平¹、藤林 世霸音¹、藤村 紀文¹、吉村 武¹ (1.阪公大工)

[17p-B3-4]

SOI基板上BiFe_(1-x)Mn_xO₃薄膜の作製と評価

○(M1)高城 明佳¹、Aphayvong Sengsavang¹、藤林 世霸音¹、藤原 輝羅¹、村上 修一²、山根 秀勝²、藤村 紀文¹、吉村 武¹ (1.阪公大工、2.大阪技術研)

[17p-B3-5]

誘電率 ϵ^T と ϵ^S の差を用いた圧電薄膜の電気機械結合係数 k_{33}^2 の抽出

○(M2)内田 拓希^{1,2}、浴田 航平^{1,2}、島野 耀康^{1,2}、柳谷 隆彦^{1,2} (1.早大先進理工、2.材研技術研究所)

[17p-B3-6]

Non-destructive measurement of longitudinal piezoelectric properties for thin films

○Aphayvong Sengsavang¹, Meika Takagi¹, Yohane Fujibayashi¹, Kira Fujihara¹, Shuichi Murakami², Hidemasa Yamane², Norifumi Fujimura¹, Takeshi Yoshimura¹ (1.Osaka Metro. Univ, 2.ORIST)

[17p-B3-7]

(100)/(001)配向正方晶Pb(Zr,Ti)O₃膜における圧電応答の周波数依存性

○(D)中畑 美紀¹、岡本 一輝¹、石濱 圭佑²、清水 莊雄³、小金澤 智之⁴、Rosantha Kumara⁴、仲谷 友孝⁴、池田 理⁴、坂田 修身⁴、山田 智明^{5,6}、舟窪 浩¹ (1.東工大、2.東大、3.NIMS、4.JASRI、5.名古屋大、6.東工大MDX)

[17p-B3-8]

分極処理による強誘電体薄膜の焦電と電気熱量効果への効果

○宇佐美 潤¹、岡本 有貴¹、井上 悠¹、小林 健¹、山田 浩之¹ (1.産総研)

[17p-B3-9]

強相関強誘電体YMnO₃ 薄膜の電子準位と光誘起電流

○市川 颯大¹、吉村 武¹、藤村 紀文¹ (1.大阪公立大工)

[17p-B3-10]

(Hf, Zr)O₂バッファ層及びスピコート法を用いた強誘電体薄膜の作製

○片岡 莉咲¹、李 海寧¹、木島 健^{1,2}、山原 弘靖¹、田畑 仁¹、関 宗俊¹ (1.東大院工、2.(株)ガイアニクス)

[17p-B3-11]

強誘電体 BiFeO₃薄膜上へのカーボンナノチューブ電極の作製

○(M1)籠林 慶己¹、中嶋 誠二¹、大坂 藍¹、藤沢 浩訓¹ (1.兵庫県大工)

[17p-B3-12]

エピタキシャルPbZrO₃薄膜の分極ダイナミクスが電気光学特性に与える影響

○近藤 真矢¹、近藤 陽香¹、山田 智明²、寺西 貴志¹、岸本 昭¹ (1.岡山大、2.名大)

[17p-B3-13]

高信頼性FeRAM向けのMOCVD-PZTとスパッタPLZTの非対称二重層構造を備えた新規強誘電体キャパシタ

○王 文生¹、中村 亘¹、恵下 隆¹、中林 正明¹、高井 一章¹、末沢 健吉¹、及川 光彬¹、佐藤 のぞみ¹、小澤 聡一郎¹、永井 孝一¹、三原 智¹、彦坂 幸信¹、齋藤 仁¹ (1.富士通セミコンダクターメモリソリューション)

[17p-B3-14]

水熱微粒子分散液を用いたチタン酸バリウム薄膜のインクジェット形成

○山口 正樹¹、中島 世龍¹、山本 孝² (1.芝浦工大、2.大阪公大)

[17p-B3-15]

HAFer技術開発の為に時間分解SNDM法

○長 康雄¹、山末 耕平² (1.東北大未来科学、2.東北大通研)

[17p-B3-16]

実用的強誘電体記録を目指したPZT大面積記録媒体の開発

○長 康雄¹、平永 良臣² (1.東北大未来科学、2.東北大通研)

[17p-B3-17]

(Ba,Sr)TiO₃薄膜を用いた強誘電体トンネル接合素子の作製とメモリシティブ特性の評価

○(M1C)武藤 祐暉¹、Xueyou Yuan¹、吉野 正人¹、長崎 正雅¹、山田 智明¹ (1.名大工)

[17p-B3-18]

Single-Crystalline PbTiO₃-Based Ferroelectric Memristors for Synaptic Plasticity Emulation

○(DC)李 海寧¹、木島 健^{1,2}、片岡 莉咲¹、山原 弘靖¹、田畑 仁¹、関 宗俊¹ (1.東大院工、2.(株)ガイアニクス)

水熱法で作製した自己分極(001)配向エピタキシャル (Bi,K)TiO₃-PbTiO₃ 膜の結晶構造及び強誘電特性

Crystal Structure and Ferroelectric Properties of Self-polarized (001)-oriented Epitaxial

(Bi,K)TiO₃-PbTiO₃ films grown by Hydrothermal Method

東工大物院, ○(D) 胡 雨弦, 村下 太一, 岡本 一輝, 舟窪 浩

Tokyo Tech, ○Yuxian Hu, Taichi Murashita, Kazuki Okamoto, Hiroshi Funakubo

E-mail: hu.y.ah@m.titech.ac.jp

【緒言】 正方晶ペロブスカイト型構造を持つ強誘電体は、基礎研究はもちろん、実際のデバイス応用においても広く研究されてきた。しかし、揮発性の高い成分の組成制御が困難であるため、正方晶強誘電体材料である(Bi,K)TiO₃(BKT)の研究は少なく、特に単結晶とエピタキシャル膜の報告例が少ない。我々は水熱法を用いて 200 °C で高品質の BKT 膜の作製に成功した^[1]。本研究では、水熱法により同じ正方晶構造で高い相転移温度を持つ PbTiO₃(PT) との固溶体の BKT-PT エピタキシャル膜を作製したので報告する。

【実験】 水熱法により、(100)_cSrRuO₃/(100)SrTiO₃ 基板上にエピタキシャル x BKT-(1- x)PT 膜を 200 °C で作製した。出発原料である Bi(NO₃)₃ と Pb(NO₃)₂ の投入量比率を変化させ、 $x=0-1$ の全組成範囲の膜が作製できた。

【結果と考察】 全組成範囲で分極軸の(001)方向に配向した正方晶のエピタキシャル膜が作製できた。Fig. 1(a)に作製直後の x BKT-(1- x)PT ($x=0-1$) エピタキシャル膜の室温で測定した電界-誘電分極ヒステリシス曲線を示した。すべての組成範囲で 70-90 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の高い残留分極値を有した角型のヒステリシスが得られた。さらに、全ての膜では 50-120 の比較的低い比誘電率が得られた。Fig. 1(b-c)に組成が $x=0, 0.39, 1$ の x BKT-(1- x)PT 膜において、室温での印加電圧を変えて測定した膜厚方向の変位を示した。この図の傾き(赤線; 圧電定数 $d_{33, \text{eff}}$)は、印加電圧が小さい時でも、分極反転が観察される大きい時でも、同じ傾きを有することがわかり、製膜直後から分極方向はすべて分極軸に沿って上方向に揃っていることを示唆する。以上より、水熱法では、分極処理が不要な自己分極した分極軸配向のエピタキシャル膜が作製可能なことが明らかになった。

【謝辞】 本研究の一部は、文部科学省データ 創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト事業 JPMXP1122683430 の助成を受けたものです。**【参考文献】**[1] R. Kubota, A. Tateyama, Y. Ito, Y. X. Hu, T. Shiraishi, M. Kurosawa, and H. Funakubo., *J. Mater. Sci.*, **67** (2022) 14003-14014.

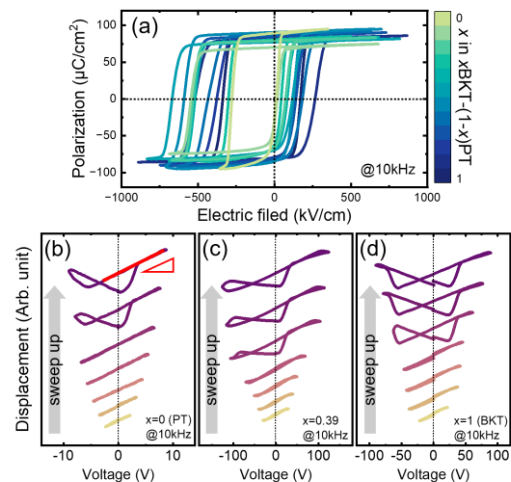


Fig.1 (a) Room temperature polarization-electric field curves measured at 10kHz for as-grown x BKT-(1- x)PT films. Room temperature voltage-displacement sweep up curves measured at 10kHz for as-grown (b) PT, (c) 0.39BKT-0.61PT, and (d)BKT films.

急速分極凍結によって誘起されたシアン化ビニリデン (VDCN)
/酢酸ビニル (VAc) 共重合体の圧電特性

Piezoelectric properties of polyvinylidene cyanide (VDCN) / vinyl acetate (VAc)
copolymer induced by rapid polarization freezing

東理大物工¹, 小林理研² ◯(M2)吉武晃生¹, 児玉秀和², 中嶋宇史¹

Tokyo Univ. of Sci.¹, Kobayasi Inst.², ◯Kosei Yoshitake¹, Hidekazu Kodama², Takashi Nakajima¹

E-mail: 8423552@ed.tus.ac.jp

【緒言】シアン化ビニリデン酢酸ビニル(VDCN/VAc)共重合体は、ガラス転移近傍で高い誘電率を示し、高電場を印加しながら冷却することで分極が凍結され、大きな圧電性を示す極性高分子である¹⁾。また、非晶性であるため柔軟性や成形加工性に優れ、圧電性を利用した応用も期待される。一方で、より大きな電場を印加し、分極凍結をすることが圧電性向上の鍵となる。そこで本研究では、高電場を印加しながら急速冷却する手法を開発し、VDCN/VAc 共重合体の圧電特性を評価したので、その結果について報告する。

【結果および考察】VDCN/VAc 共重合体の分極処理に関しては、誘電率が極大となる 165~170℃近傍でパルス電界を印加し、その後室温以下まで急冷し、分極凍結を行った。分極凍結後の特性評価については、複素誘電スペクトロスコピーを用いて行い、観測される圧電共鳴を解析することで、誘電、機械、圧電の全テンソル成分を決定した。ここで、分極軸方向を 3 軸、フィルム面内方向を 1 軸と定義している。Fig.1 に示すように、電気機械結合係数 k_{33} は印加電場 E_p との大きさに比例して増大し、代表的な強誘電性高分子である PVDF と同程度となる 0.176 が得られることを確認した。また、室温における圧電テンソルをまとめたものが Table.1 である。33 方向の圧電が支配的であることが明らかになった。分極凍結は長期にわたって維持されており、優れた圧電特性が発現可能であることから、VDCN/VAc 共重合体は高分子圧電材料として有望であると言える。

1) I. Seo, Ferroelectrics, 17 (1995) 45.

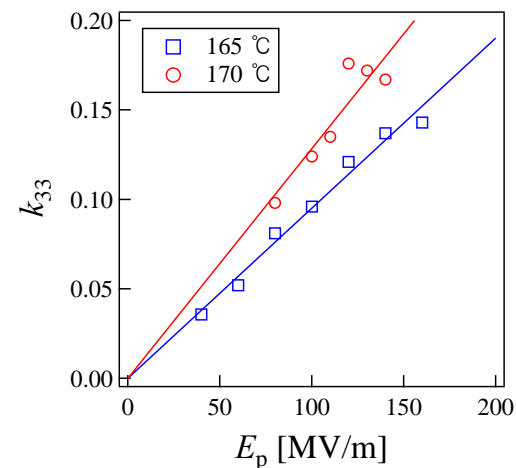


Fig.1 Dependence of electromechanical coupling k_{33} on poling electric field E_p .

Table.1 Piezoelectric and mechanical tensor components for VDCN/VAc copolymer.

k_{31} [-]	0.051
k_{33} [-]	0.18
d_{31} [pC/N]	3.0
d_{33} [pC/N]	-11
e_{31} [mC/m ²]	7.7
e_{33} [mC/m ²]	-80

BiFe_{1-x}Mn_xO₃ エピタキシャル膜の結晶構造と電気的特性

Crystal structure and electrical properties of BiFe_{1-x}Mn_xO₃ epitaxial films

阪公大工, °藤原 輝羅, Sengsavang Aphayvong, 高城 明佳, 高木 昂平, 藤林 世覇音,
藤村 紀文, 吉村 武

Osaka Metro. Univ., °K. Fujihara, S. Aphayvong, M. Takagi, K. Takaki, Y. Fujibayashi,
N. Fujimura, T. Yoshimura
E-mail: yoshimura@omu.ac.jp

【はじめに】近年、IoT 社会の実現に向けてエネルギーハーベスティング技術が注目されており、簡易な構造で高い変換効率が期待できる圧電振動発電に関する研究が活発に行われている。我々は大きい自発分極と低い誘電率を有し、高い振動発電性能指数を示す BiFeO₃ に着目している[1]。本研究では、リーク電流の低減や強誘電特性の向上が報告されている BiFe_{1-x}Mn_xO₃(BFMO)のエピタキシャル薄膜を Si 基板上に作製し、その結晶構造や電気的特性を調べた。

【実験方法及び結果】薄膜の作製には RF マグネトロンスパッタ法を用いた。(100)Si ウエハ上にエピタキシャルバッファ層として TiN、下部電極兼バリア層として Pt、続いてシード層として LaNiO₃ を製膜した。BFMO を製膜する際は基板面内に 400 ~ 500°Cの温度傾斜を付けるコンビナトリアル法[3]を採用した。最後に Pt を製膜、ドライエッチングすることで上部電極を形成した。EPMA で測定した膜の組成はおよそ BiFe_{0.975}Mn_{0.025}O₃ であった。X 線回折 2θ-ωスキャンおよびφスキャンの結果、(100)Si 上に BFMO が cube-on-cube の関係でエピタキシャル成長していることが確認できた。また逆格子空間マッピングの結果から、基板温度が低温になるにつれて面内格子定数に対する面外格子定数の比(c/a)が大きくなることが示された。同条件で作製された BFO エピタキシャル膜と比較すると、どの基板温度においても BFMO の方が c/a が大きい値であった。格子体積については基板温度に対してほとんど変化しなかったが、BFO と比べると大きくなっていた。

異なる基板温度で作製した BFMO エピタキシャル膜の分極-電界特性を Fig. 1 に示す。残留分極量はリーク電流の影響が見られる 400°C付近を除くと高温の方が大きい値となり、BFO と比較してもかなり大きい値となっていた。また、比誘電率や誘電損失(tanδ)は周波数が大きくなるほど小さく、低温になるほど大きくなることが確認された。以上の結果から BFO は Mn ドープにより格子体積が大きくなり、強誘電特性も向上するが、基板温度が低いとリーク電流が増加するため、BFO よりも高い温度域での製膜が適していることが分かった。講演では上記の内容に加えて他の電気特性や X 線回折、圧電特性の測定結果についても議論する予定である。

【参考文献】

- [1] M. Aramaki et al., *Sens. Actuators A*. 291167 (2019)
- [2] Y. Liu et al., *J. Mater Sci: Mater Electron*. **27**, 3095 (2016)
- [3] M. Murase et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, SPPC05 (2020)

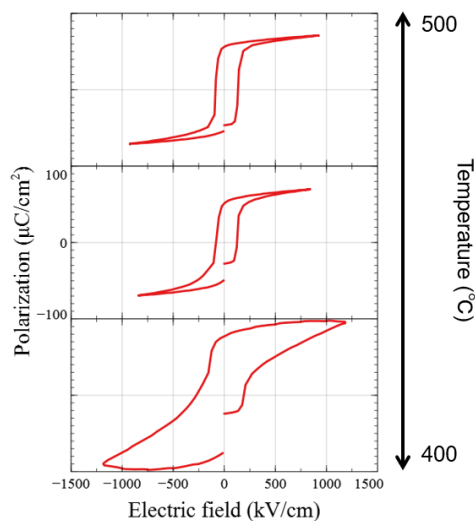


Fig. 1 Polarization-electric field hysteresis loops of BFMO films deposited at various temperature.

SOI 基板上 $\text{BiFe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 薄膜の作製と評価

Fabrication and evaluation of $\text{BiFe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ thin film on SOI substrate

阪公大工¹, 大阪技術研² ○(M1)高城 明佳¹, Sengsavang Aphayvong¹, 藤林 世覇音¹,

藤原 輝羅¹, 村上 修一², 山根 秀勝², 藤村 紀文¹, 吉村 武¹

Osaka Metro. Univ.¹, ORIST.², ○M. Takagi¹, S. Aphayvong¹, Y. Fujibayashi¹, K. Fujihara¹,

S. Murakami², H. Yamane², N. Fujimura¹, T. Yoshimura¹

E-mail: yoshimura@omu.ac.jp

【はじめに】高い電気機械結合定数を持つ PZT は、圧電 MEMS デバイスで広く用いられている。しかし近年、環境保護の観点から代替となる非鉛の材料が模索されており、我々は大きな自発分極と低い比誘電率を持つ BiFeO_3 に注目している[1]。これまでスパッタ法のみを用いて(100)Si 基板上に BiFeO_3 エピタキシャル膜を形成できることを報告してきた[2]。本研究では、MEMS デバイスの作製に向けて、(100)SOI 基板上への成長やウェットエッチングによるパターニングなどの検討を行った。

【実験方法と結果】製膜は RF マグネトロンスパッタ法により作製した。33mm 角の(100)SOI 基板上に(100)Pt/TiN エピタキシャル下部電極を成長させ、続いて LaNiO_3 シード層を形成した。また BiFeO_3 薄膜のリーク電流特性の改善が報告されている[3]Feの一部を Mn で置換した $\text{BiFe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (BFMO)薄膜を作製した。BFMO 膜の膜厚は約 700nm であった。最後に室温で Pt 上部電極を形成した。得られた試料に対して X 線解析を行った結果、BFMO は下部電極上に cube-on-cube の関係でエピタキシャル成長していること、各層において(100)以外の異配向はほとんど見られないことが確認できた。

ドライエッチングで Pt 上部電極をパターニングした後、BFMO/ LaNiO_3 層のパターニングでは、40℃に加熱した 10%HCl を用いてウェットエッチングを行った。パターニング後の試料表面の顕微鏡写真(Fig.1)から、所望の形状にパターニングできていることを確認した。パターニング前後において測定した分極-電界曲線を Fig.2 に示す。作製した SOI 基板上 BFMO 薄膜が強誘電性を有すること、ウェットエッチングによるパターニング後においても顕著な劣化等が生じていないことがわかる。電流電圧特性を測定したところ、300 kV/cm の電界におけるリーク電流密度は 10^{-3} A/cm^2 オーダーであった。先行研究での報告例[3]と比較すると 1 桁ほど大きい値であったが、本試料と同一条件で製膜した Si 基板上 (100)エピタキシャル BiFeO_3 薄膜[2]と比較すると約 1 桁の改善があった。

【参考文献】

[1] M. Aramaki et al, *Sens. and Actuators., A* 191 167-173 (2019)

[2] 高城ら、第 71 回春季応物, 23a-12H-7

[3] S. K. Singh et al, *Appl. Phys. Lett.* 88, 262908 (2006)

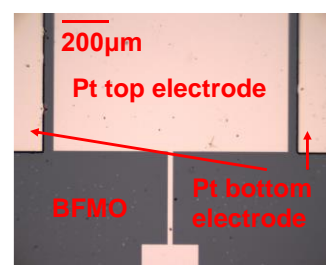


Fig.1 Optical micrograph of the sample after patterning of BFMO/LNO.

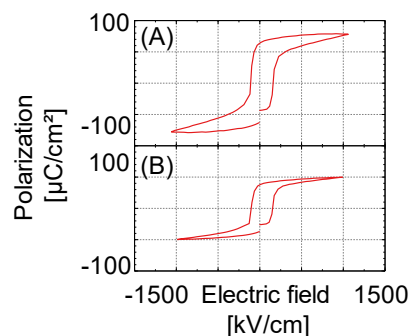


Fig.2 Polarization hysteresis loops (a) before and (b) after the patterning.

誘電率 ϵ^T と ϵ^S の差を用いた圧電薄膜の電気機械結合係数 k_{33}^2 の抽出 Intrinsic k_t^2 Evaluation Method from HBAR without Substrate Removal Using the Difference between dielectric constant ϵ^T and ϵ^S

早大先進理工¹, 材研技術研究所²,

○(M2)内田拓希^{1,2}, (M2)浴田航平^{1,2}, (M2)島野耀康^{1,2}, 柳谷隆彦^{1,2}

Waseda Univ.¹, ZAIKEN², ○Hiroki Uchida^{1,2}, Kohei Ekida^{1,2}, Yokkoh Shimano^{1,2}, Takahiko Yanagitani^{1,2}

E-mail: hiroki.uchida@fuji.waseda.jp, yanagitani@waseda.jp

1. まえがき

圧電デバイスの性能を評価するうえで、電気機械結合係数 k_t^2 は重要な指標である。 k_t^2 の評価では、一般的に、自立薄膜構造(FBAR)が用いられる[1]。一方、基板が付いた状態の薄膜共振器(HBAR)での k_t^2 の評価法も多数報告されている[2-5]。

本報告では、基板を除去せずに、電気機械結合係数 k_{33}^2 を測定する新手法を提案する。本手法では、RLC電気共振を利用し、 k_{33}^2 を抽出する。まず、本提案と同じ手順をシミュレーション上で行い、算出した k_{33}^2 値がモデルに代入した k_{33}^2 値に一致するか調べた。実測データにおいても、本手法でHBARから抽出した k_{33}^2 値と、従来の変換損失法で推定した k_t^2 値を比較した。

2. 本報告手法

電気機械結合係数 k_{33}^2 は、音波の基本共振周波数より低周波数での誘電率 ϵ^T と高周波数での誘電率 ϵ^S の差を利用して $k_{33}^2 = (\epsilon^T - \epsilon^S) / \epsilon^T = (C^T - C^S) / C^T$ より算出できる。さらに、圧電体の膜厚や電極面積を考慮すると、誘電率をキャパシタンスとしても問題ない。今回、 C^T は低周波極限でのアドミタンスの傾きを用いて算出した。一方で、高周波帯では電極抵抗の影響により、 C^S を同様に算出できない。そこで、寄生インダクタンス L_s を計算上で挿入して、生じたRLC共振を用いることで電極抵抗の影響を避けて C^S を算出し、 k_{33}^2 を算出した。

3. 検証

Masonモデルの検証には、Au/ScAlN/Ti/石英ガラス基板(共振周波数 $f_s = 550$ MHz)の定数を用いた。Fig.1に示すように、RLC共振より算出した C^S より求めた k_{33}^2 はRLC共振周波数に対して振動する。RLC共振周波数を音波励振(青色)の影響がない周波数に合わせると、算出した k_{33}^2 値が入力

値($k_{33}^2=10\%$)に一致することがわかる。

4. 実験結果

実際のHBAR(基板付き共振器)Au/Mg_{0.05}Zn_{0.95}O/Ti/石英ガラス基板(共振周波数 $f_s = 320$ MHz)に対して本手法を用いて圧電層の k_{33}^2 を抽出した結果($k_{33}^2=8.85\%$)をFig.2に示す。また、変換損失法で推定した k_t^2 値は7.2%と推定され、本手法で抽出した k_{33}^2 値はおよそ妥当な値が得られた。

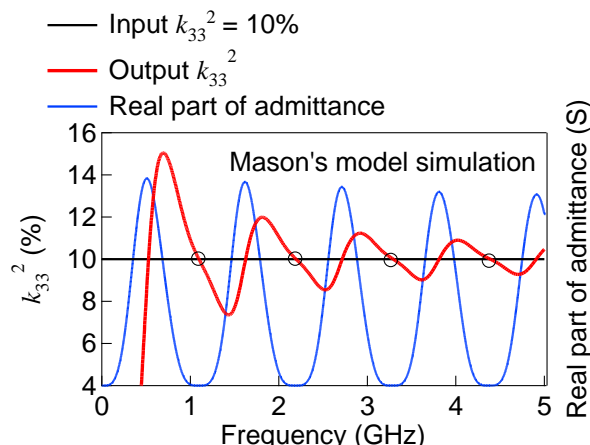


Fig.1 RLC resonance frequency dependence of k_{33}^2 in Mason's model simulation

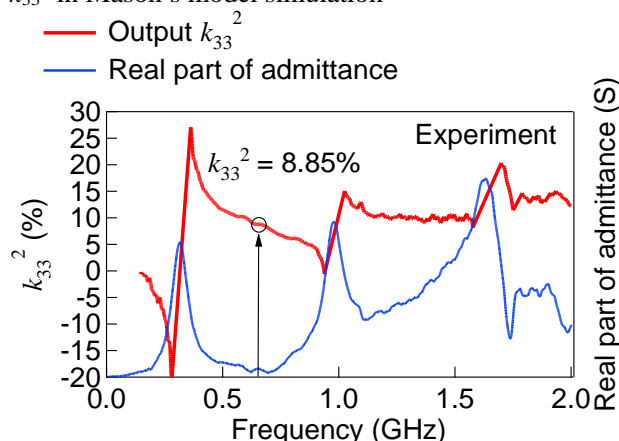


Fig.2 RLC resonance frequency dependence of k_{33}^2 in actual measurement

参考文献

- [1] "IEEE Standard on Piezoelectricity," IEEE TUFFC 43, 719 (1996).
- [2] T. Yanagitani, et. al., JAP 102, 024110 (2007).
- [3] Y. Zhang, et. al., IEEE TUFFC (2003).
- [4] 戸塚誠, 他, 圧電材料・デバイスシンポジウム (2018).
- [5] 島野耀康, 他, 圧電材料・デバイスシンポジウム (2023).

Non-destructive measurement of longitudinal piezoelectric properties for thin films

Osaka Metro. Univ.¹, ORIST²

°(D) S. Aphayvong¹, M. Takagi¹, Y. Fujibayashi¹, K. Fujihara¹, S. Murakami², H. Yamane²,
N. Fujimura¹, T. Yoshimura¹

E-mail: yoshimura@omu.ac.jp

[Introduction] Piezoelectric MEMS devices, provide a versatile platform for high-performance sensors, actuators, energy harvesters and filters, for Internet of Things (IoT) society. To develop piezoelectric MEMS devices, piezoelectric properties of thin films are commonly characterized in terms of the transverse piezoelectric coefficient $e_{31,f}$, which is effective to account for the constraint of the film and substrate [1]. However, the measurement of the $e_{31,f}$ constants is a destructive test, e.g. by cutting the sample into a cantilevered beam shape [2]. Methods for measuring in wafer shape have also been reported, but it is difficult to measure the entire wafer surface [3,4]. In this study, the possibility of measuring the d_{33} coefficient by a quasi-static method using the direct piezoelectric effect as a non-destructive piezoelectric evaluation method is investigated.

[Experiment and Results] The epitaxial (100)BiFeO₃ films epitaxially growth on (100)Si substrate was used as a sample. The films were fabricated by combinatorial rf sputtering method. Epitaxially grown (100)Pt bottom electrodes were uniformly prepared on (100)Si substrate with a TiN buffer layer. Then, LaNiO₃ was uniformly deposited as a seed layer, and 800 nm-thick BFO film was fabricated with composition and temperature gradient. The composition ratio was various by using BiFeO₃ with 10% and 30% excess Bi targets, the substrate temperature is inclined perpendicularly to direction to the composition gradient. The XRD results confirm high quality epitaxial (100)BFO film in all of the condition on wafer. The d_{33} coefficient was measured by applying dynamic force on each point of the wafer. The sphere head contact probe with 3 mm diameter was used. A static preload of 1 N was applied to fix the sample, and 0.3 N (RMS) force was applied by an AC loading shaker with frequency of 40Hz to the sample. After poling treatment using pulse voltage, d_{33} was determined using the generated current. The distribution of the d_{33} on the combinatorial fabricated film is shown in Fig.1. As can be seen, d_{33} shows higher value in low temperature areas. This result is roughly consistent with the previous, in which $|e_{31,f}|$ of ~ 6 C/m² are obtained only at 440°C region, and unable to be measured at higher temperature region [5]. Further analysis in piezoelectric properties of thin film by d_{33} coefficient and the relationship with $e_{31,f}$ and will be discussed.

[References] [1] P. Muralt et al, Sens. Actuators A: Phys. 53, 398 (1996). [2] I. Kanno et al, Sens. Actuators A: Phys. 107, 68 (2003). [3] J.F. Shepard Jr. et al., Sensors and Actuators A, 11, 133 (1998). [4] K. Takada et al, Appl. Phys. Lett. 119 (3), 032902 (2021). [5] S. Aphayvong et al, the 71st JSAP Sprint Meeting, 23a-12H-8 (2024).

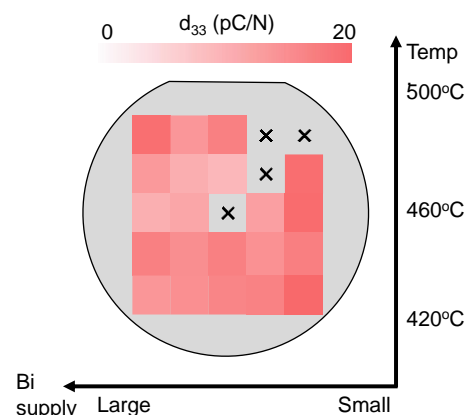


Fig.1. Distribution of d_{33} coefficient on combinatorial fabricated BFO film wafer.

(100)/(001)配向正方晶 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 膜における圧電応答の周波数依存性 Frequency dependence of piezoelectric response for (100)/(001)-oriented tetragonal $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ films

東工大¹, 東大², NIMS³, JASRI⁴, 名古屋大⁵, 東工大 MDX⁶ ○(D)中畑 美紀¹, 岡本 一輝¹,
石濱 圭佑², 清水 荘雄³, 小金澤 智之⁴, Rosantha Kumara⁴, 仲谷 友孝⁴, 池田 理⁴,
坂田 修身⁴, 山田 智明^{5,6}, 舟窪 浩¹

Tokyo Tech.¹, Univ. Tokyo,² NIMS³, JASRI⁴, Nagoya Univ.⁵, MDX Tokyo Tech.⁶ ○M. Nakahata¹,
K. Okamoto¹, K. Ishihama², T. Shimizu³, T. Koganezawa⁴, R. Kumara⁴, T. Nakatani⁴,
O. Ikeda⁴, O. Sakata⁴, T. Yamada^{5,6}, H. Funakubo¹ E-mail: nakahata.m.aa@m.titech.ac.jp

【緒言】 $\text{Pb}(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$ (PZT)薄膜は圧電 MEMS 応用で広く使用されている^[1]。我々は組成相境界を用いない、正方晶の(100)/(001)膜のドメインスイッチングによる圧電性向上を提案してきた^[2-3]。(100)/(001)配向のようなマルチドメイン構造を持つ系の場合には、ドメイン間の相互作用により複雑な挙動を示すと考えられるが、これまで結晶構造の詳細な解析は十分に検討されていない^[4]。例えば、基板拘束のある膜においては、電界印加時に面外方向の格子収縮が確認されているが^[5,6]、その機構は未だ不明である。本研究では、(100)/(001)配向した正方晶 PZT エピタキシャル膜の圧電応答を電界下 X 線回折(XRD)により評価した。電界印加下でのドメインの面外格子定数およびドメインの体積分率の変化の観察を行い、内因的・外因的圧電応答について周波数を変えて解析を行った。

【実験方法】パルスレーザー堆積法により膜厚 1400 nm の(100)/(001)配向した正方晶 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ エピタキシャル膜を(100) SrRuO_3 /(100) Pt /(100) ZrO_2 /(100) Si 基板上に作製した。得られた PZT 膜上に直径 200 μm の Pt 上部電極を作製し、レーザー干渉計を用いて巨視的な圧電応答の測定を行った。また、DC および 10 kHz のパルス波を用いて電界印加中の XRD 測定を行い、電界印加中の面外および面内の格子定数の解析を含めた結晶構造評価を行った。

【結果と考察】膜厚 1400 nm の $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ 膜について、印加電界による(001)配向ドメイン(*c*-ドメイン)および(100)配向ドメイン(*a*-ドメイン)の面外および面内格子定数の変化率を Figure1 に示す。面外方向の *c*-および *a*-ドメインの格子定数は共に電界印加中に収縮していることが確認できた。一方、面内方向の格子定数は電界印加中にすべて伸長していた。この膜では、電界印加時に *a*-ドメインから *c*-ドメインへのドメインスイッチングが観察され、スイッチングによって発生する膜全体の面内方向の歪みを、面内格子伸長によって緩和している可能性が示唆された。さらに、電界印加方向に分極軸をもつ *c*-ドメインの格子変形には、周波数依存性があることが明らかとなった。

【謝辞】本研究の一部は、文部科学省データ 創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト事業 JPMXP1122683430 の助成を受けたものです。放射光実験は SPring-8 一般研究課題 2023B1892, 2024A1778 で行われました。

【参考文献】

- [1] P. Muralt, *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 1385 (2008).
- [2] M. Nakajima *et al.*, *ACS Appl. Electron. Mater.* **2**, 1908 (2020).
- [3] T. Shimizu *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 57532 (2021).
- [4] E.P. Houwman, *et al.*, *Correlated Functional Oxides*, (Springer, Berlin 2017), p. 29.
- [5] Y. Ehara *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 9641 (2017).
- [6] Lyndsey M. Denis-Rotella *et al.*, *IEEE T-UFFC* **68**, NO. 2 (2021).

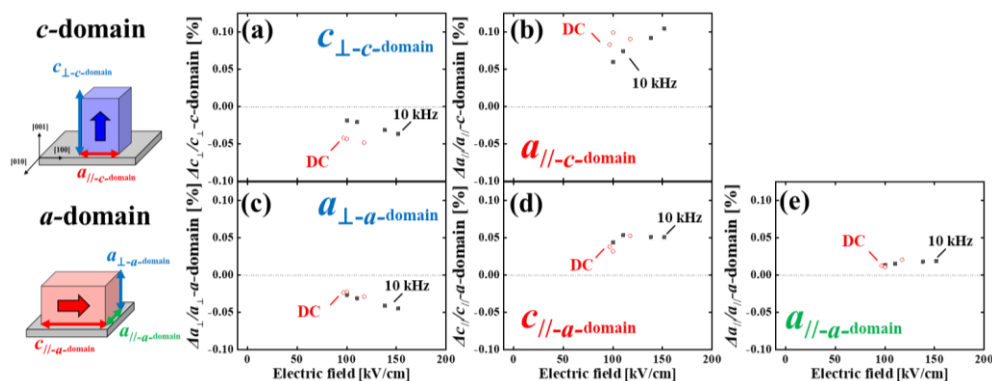


Fig. 1 Change in (a)out-of-plane lattice parameter of *c*-domain, (b)in-plane lattice parameters of *c*-domain, (c)out-of-plane lattice parameter of *a*-domain and (d)(e)in-plane lattice parameters of *a*-domain as a function of applied electric field with DC and 10 kHz pulse wave.

分極処理による強誘電体薄膜の焦電と電気熱量効果への効果

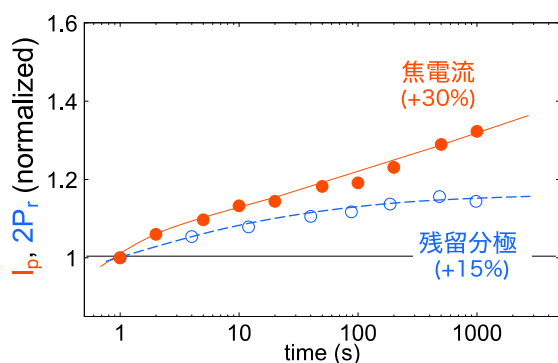
Poling Effect on Pyroelectric and Electrocaloric Effects of Ferroelectric Thin-Films

産総研 [○]宇佐美 潤, 岡本 有貴, 井上 悠, 小林 健, 山田 浩之AIST, [○]Jun Usami, Yuki Okamoto, Hisashi Inoue, Takeshi Kobayashi, Hiroyuki Yamada

E-mail: j-usami@aist.go.jp

強誘電体薄膜はメモリ、圧電センサやアクチュエータと幅広く応用される。また、焦電効果や電気熱量効果についても大きな係数が報告され、赤外線センサ、エネルギーハーベスタや冷却といった応用が期待されている。残留分極、圧電係数を向上させるために DC やパルス電圧を印加する分極処理が用いられる。分極処理時の電圧増加に伴う焦電係数の増加は報告されている[1]ものの、圧電係数や残留分極値に比べて焦電や電気熱量効果の分極処理による影響の研究の例は少なく、残留分極を増加させることで焦電係数が必ず大きくなるかすらわかっていない[2]。そこで我々は焦電、電気熱量効果といったスコープで分極処理が与える影響を調べている。焦電流測定では強誘電体に電場を印加せずに測定ができ、測定による分極への影響をほとんど与えずに分極に関する情報を得ることができる。

本研究では、強誘電体薄膜試料に対し、最近開発した局所加熱・温度計測による焦電・電気熱量効果の直接測定を行っている。予備測定として、ゾルゲル法で作成したモルフォトロピック相境界 (MPB) 組成のチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) に DC 電圧を印加し、焦電流 (I_p) と残留分極 ($2P_r$) を調べた。焦電流は PZT 上に成膜した Pt 薄膜ヒーターを用いた 220 Hz の局所加熱によって測定し、残留分極は 1 kHz の三角波を印加し測定を行った。焦電流と残留分極の DC 電圧の印加時間依存性の結果を図に示す。印加時間の増大に伴い、焦電流、残留分極のいずれも増大する様子が見られ、poling が進んでいることがわかる。一方、その増加率は残留分極に比べて焦電流の方が大きく、およそ 2 倍程度である。しかし、poling の過程では aging 現象などが起こる可能性があることから、真に増加率が一致していないかは明らかではない。当日はこれらを考慮した最新の測定の現状と考察について議論する。



図：PZT 試料に DC 電圧を印加時の、印加時間に対する、焦電流、残留分極値。1 s の値で規格化している。

参考文献

- [1] L. L. Sun *et al.*, Infrared Phys. Technol. 44, 177 (2003).
- [2] S. W. Smith *et al.*, Appl. Phys. Lett. 113, 182904 (2018).

強相関強誘電体 YMnO_3 薄膜の電子準位と光誘起電流

The electronic state of correlated ferroelectric YMnO_3 thin films and the photo-induced current

大阪公立大工¹ ○市川 颯大¹, 吉村 武¹, 藤村 紀文¹

Osaka Metropolitan Univ.¹, *S. Ichikawa¹, T. Yoshimura¹, N. Fujimura¹

E-mail : fujim@omu.ac.jp

【はじめに】強誘電体のような空間反転対称性が破れた物質にバンド端以上のエネルギーを有する光を照射すると、バンドギャップ以上の光起電力が発生する[1]ことや、強誘電性分極反転による光誘起電流のスイッチング、さらに光誘起電流の偏光角依存性[2]が生じることが報告されている。このような従来の pn 接合型とは異なる機構の光誘起現象の起源としてシフト電流がよく用いられる。しかしながら、これらの報告のほとんどはバンドギャップ以上の光を使用しており、バンドギャップ内での電子遷移に起因した光誘起電流に関する議論はほとんどない。強相関強誘電体は複雑な電子準位を有することにより軌道間の遷移に起因する光吸収を生じることが報告されている[3]。六方晶系 RMnO_3 (R = 希土類元素) の 1 つである $h\text{-YMnO}_3$ は c 軸方向に強誘電性、低温下で ab 面内に反強磁性を有するマルチフェロイックな強相関強誘電体として知られており、本研究室はこれまでに、 YMnO_3 エピタキシャル薄膜を用いてその電子構造を明らかにしてきた[3]。今回は、 YMnO_3 エピタキシャル薄膜のバンドギャップ内の電子遷移に由来する光誘起電流の起源について検討した結果を報告する。

【実験方法及び結果】 PLD 法を用いて、(111) Pt/(111) STO 上に (000 l) YbMnO_3 エピタキシャル薄膜を作製した。この薄膜の上部電極として、Pt をスパッタリング法で形成した。試料を導電性エポキシで配線した後にクライオスタットに固定し、光誘起電流の測定を行った。レーザー源には、 YMnO_3 の $\text{O } 2p$ と $\text{Mn } 3d e_{2g}$ の混成軌道から $\text{Mn } 3d a_{1g}$ の光学遷移に対応する 726 nm (1.71 eV) の赤色レーザーを用いた。測定した電流は上部から下部へと流れる向きを正とした。Figure 1 に、室温での光誘起電流の測定結果を示す。光照射時に正方向への明確な電流が生じている。この要因として、 P - E 測定から、この試料には正バイアス方向へのインプリントが生じており、ゼロバイアス下でも上向きの分極を保持していることが考えられる。Figure 2 に温度を 293 K から 143 K まで変化させて測定した I - V 特性から算出した $\ln(\sigma T)-1/T$ を示す。傾きから求まる活性化エネルギーは光照射有り無しでそれぞれ 92 meV, 45 meV であった。当日は、分極状態や励起波長が光電流に及ぼす影響についても議論を行う。

【謝辞】 本研究は JSPS 科研費 19H05618 の助成を受けたものである。

【参考文献】 [1] A. Zenkevich, et al., Phys. Rev. B 90, 161409(R) (2014)

[2] S. Yunwei, et al., Phys. Rev. B 104, 184116 (2021)

[3] K. Miura, et al., AIP Advances 11, 075112 (2021)

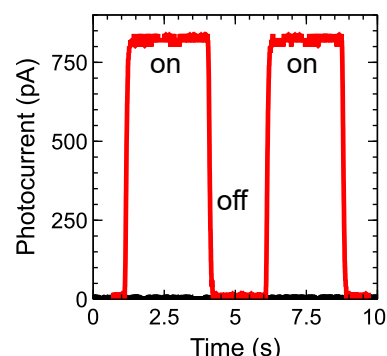


Figure 1 Photocurrent of Pt/ YMnO_3 /Pt measured by lock-in amplifier at R.T.

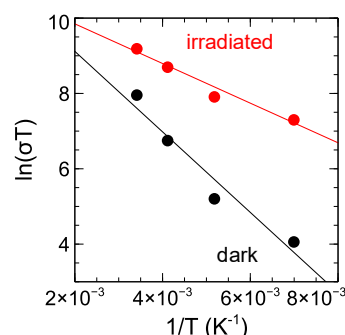


Figure 2 Mobility-Temperature characteristics calculated from I - V curves.

(Hf, Zr)O₂ バッファ層及びスピコート法を用いた強誘電体薄膜の作製 Fabrication of Ferroelectric Thin Films Using (Hf, Zr)O₂ Buffer Layers and Spin-Coating Technique

東大院工¹, (株)ガイアニクス², [○](M2) 片岡 莉咲¹, (D) 李 海寧¹, 木島 健^{1,2},
山原 弘靖¹, 田畑 仁¹, 関 宗俊¹

Univ. of Tokyo¹, Gaianixx Inc.², [○](M2) Risa Kataoka¹, (D) Haining Li¹, Takeshi Kijima^{1,2},
Hiroyasu Yamahara¹, Hitoshi Tabata¹, Munetoshi Seki¹

E-mail: kataoka@bioxide.t.u-tokyo.ac.jp

強誘電体材料は、強誘電性だけでなく圧電性や電気光学効果などの多彩な物性を示すことから、不揮発性メモリや光スイッチ等の様々な素子に応用がなされている^[1]。強誘電体薄膜の作製方法としては、スパッタリング法が最も多く用いられているが、ターゲットと薄膜の組成ずれが無視できないこと、薄膜のサイズに限界があること等が課題である。これに対して、スピコート法では常温常圧で大面積の素子や薄膜試料が比較的簡易に作製であり、応用上有望な薄膜作製手法と期待されている。しかしながら、スピコート膜は一般的に結晶性が悪く、特性もスパッタ膜に比較すると劣ることが多い。そこで本研究では、(Hf, Zr)O₂ 膜をバッファ層として用いた^[2]スピコート法により、高品質な強誘電体薄膜の作製を試み、その特性を調べた。実験では、PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃(PZT)薄膜(膜厚約 150 nm)を、SrRuO₃(100)/Pt(200)/Hf_{0.25}Zr_{0.75}O₂(110)/Si(100)基板上に6回スピコートすることにより作製した(図 1(a))。成長した PZT 薄膜のアニール(700°C、30 分)前後の XRD パターンを図 1(b)に示す。PZT 薄膜は(001) 方向に配向して

おり、逆格子マッピングによってエピタキシャル成長が確認された。PZT 薄膜の強誘電性を評価するために、分極電圧(*P-V*)曲線を 100 Hz の下、異なる最大電圧で測定したところ、25 V で残留分極 $2P_r = 48.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ が得られた。また、波長 340 nm の光照射($\approx 170 \text{ mW}/\text{cm}^2$)下における *J-V* 特性の測定では、ポーリングにより短絡電流密度に差が現れることが分かった(図 1(c))。ポーリング印加による光起電力特性の向上は、薄膜に内在する自発分極による光起電力効果を示唆している。

本研究は Beyond AI 連携事業による共同研究費、JST CREST の課題番号 JPMJCR22O2、日本 AMED の課題番号 JP22zf0127006、JSPS 科研費 JP20H05651、JP22K18804、JP23H04099、JP22H01952、JP23KJ0418、JP23K23220 の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] M. Tian, L. Xu, Y. Yang, *Adv. Electron. Mater.* **2022**, 8, 2101409.
- [2] H. Park, T. Kijima, H. Tabata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2021**, 60, SFFB14.

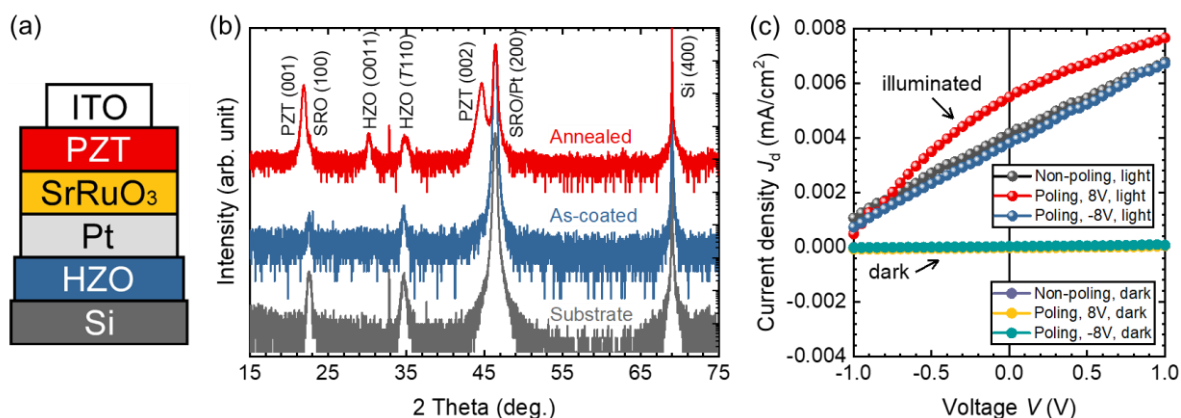


Fig. 1. (a) Schematic and (b) XRD patterns of PZT/SRO/Pt/HZO/Si heterostructure. (c) *J-V* curves under UV-light irradiation (170 mW/cm²).

強誘電体 BiFeO₃ 薄膜上へのカーボンナノチューブ電極の作製

Fabrication of carbon nanotube electrodes on ferroelectric BiFeO₃ thin films

兵庫県大工 ○籠林慶己, 中嶋誠二, 大坂藍, 藤沢浩訓

Univ. Hyogo °Y. Kagobayashi, S. Nakashima, A.I. Osaka, and H. Fujisawa

E-mail: ei24b006@guh.u-hyogo.ac.jp

はじめに

BiFeO₃ (BFO)はバンドギャップが2.5~2.8 eV と報告されており、波長 443 ~496 nm 以下の可視光を吸収する¹⁾。我々は、可視光照射下の BFO 薄膜のバルク光起電力効果 (BPV)により、従来の Si 太陽電池の発生電圧 0.5 V の約 1700 倍に相当する高電圧の発生が可能なことを報告したが、取り出せる電流が少ないという問題点がある²⁾。本研究では、透明電極として金属的な電気伝導を示すカーボンナノチューブ(CNT)に着目し、CNT/BFO 構造を作製し、BPV を評価したので報告する。

実験方法

基板には(001)面が<110>方向に4°微傾斜した SrTiO₃ 基板を用い、BHF で表面処理してからアニールし、SrRuO₃ 下部電極、強誘電体 BFO 薄膜 (膜厚 100nm) を RF マグネトロンスパッタ法で積層した。上部電極には Pt を使用した。CNT 電極は、酸素プラズマ処理を施した BFO 薄膜上に CNT 分散液を滴下・乾燥し、フォトリソグラフィによりパターンングすることで作製した。CNT 電極の概略図を Fig.1 に示す。CNT 電極上から波長 405 nm の青紫色レーザ光を照射し、電流-電圧 (*I*-*V*)特性を測定した。レーザ光の偏光は 1/2 波長板を用いて回転させ、短絡電流 *I*_{sc} と開放端電圧 *V*_{oc} の偏光角 ϕ 依存性を測定した。

結果および考察

BFO 薄膜は単ドメインであることを PFM により確認した。Fig.2 に Pt 電極、CNT 電極を用いて測定した短絡電流 *I*_{sc} の偏向角依存性を示す。偏向角依存性が見られることからバルク光起電力効果由来の電流値であると言える。Fig.2(a)と Fig.2(b)を比較すると、CNT 電極を用いた場合には *I*_{sc} の最大値が 220 pA から 4.2 nA に増加していることがわかる。これは、CNT の高い透光性に加え、電極/BFO 界面の違いによるものと考えられる。

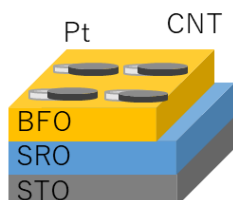


Fig.1 Schematic of the structure of a

CNT/Pt/BFO/SRO/STO.

[参考文献]

1) S. K. Clark and J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.*, **90** (2007) 132903.

2) S. Nakashima *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **61** (2002) SN1004.

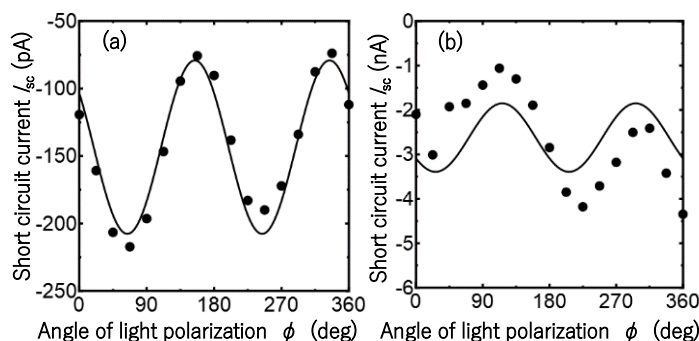


Fig.2 *I*_{sc}- ϕ characteristic of BFO (a) without CNT and (b) with CNT.

エピタキシャル PbZrO₃ 薄膜の分極ダイナミクスが電気光学特性に与える影響

Effect of dynamic polarization on electro-optic properties in epitaxial PbZrO₃ thin films

岡山大¹, 名大工² ○近藤 真矢¹, 近藤 陽香¹, 山田 智明², 寺西 貴志¹, 岸本 昭¹

Okayama Univ.¹, Nagoya Univ.²

○Shinya Kondo¹, Haruka Kondo¹, Tomoaki Yamada², Takashi Teranishi¹, Akira Kishimoto¹

E-mail: s-kondo@okayama-u.ac.jp

【緒言】 広帯域で低損失な動作が可能な強誘電体材料は、高速光通信における光変調器や脳型コンピューティングに向けた光メモリストへの応用にも期待されている。これまでの研究でシングルドメイン Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (PZT) 薄膜の電気光学 (EO) 係数やマルチドメイン PZT 薄膜の非 180° 強弾性ドメインのスイッチングが EO 特性に大きな影響を及ぼすことを報告している[1]。PZT 系においては、Zr-rich 組成 (PbZrO₃ (PZO)) において反強誘電性を示すが、これまで PZO の 1 次の EO 係数は報告されていない[2]。一方で、近年エピタキシャル薄膜において無電界の状態では非線形光学応答が報告されており、PZO は完全な非極性の中心対称な構造ではなく、局所的な分極クラスターの存在が明らかになっている[3]。PZO では電界誘起相転移によって、強誘電体 PZT で見られた動的な強弾性ドメインのスイッチングと同様に印加電界によって分極の状態が大きく変化するため、EO 効果に対する印加電界の影響が大きいことが予想される。そこで本研究では、化学溶液堆積 (CSD) 法を用いて反強誘電体 PZO エピタキシャル薄膜を作製し、PZO の内因的な EO 効果及び電界印加時の分極のダイナミクスが EO 効果に与える影響について報告する。

【実験方法】 CSD 法を用いて、SrRuO₃ (SRO)/SrTiO₃ (STO)(001)及び SRO/STO(111)基板上に配向と膜厚の異なる PZO 薄膜を作製した。前駆体溶液は濃度 10 wt%、Pb 過剰量 15 mol% の PZT 薄膜形成剤 (三菱マテリアル製、E1) を用いて、溶液の塗布から結晶化までの一連の操作を目的の膜厚まで繰り返し、膜厚 50–800 nm の PZO 薄膜を作製した。下部電極の SRO 層はパルスレーザー堆積法を用いて、上部電極は直径 100/200 μm、厚さ 10 nm の円形 Pt 電極を電子ビーム蒸着法を用いて作製した。PZO 膜の評価は、X 線回折、走査型電子顕微鏡、LCR メーター及び強誘電体テストを用いて行った。また、EO 特性の評価は透過配置の電界変調型エリプソメータを用いて[3]、周波数 1 kHz、振幅 $V_{p-p} = 0.3 \text{ V} \sim 12 \text{ V}$ の正弦波を $V_{DC} = 0 \text{ V}$ 、 $1/2V_{p-p}$ 及び薄膜の相転移電圧付近の DC 電界 ($V_{FE \rightarrow AFE}$) をオフセット電界として印加しながら測定を行った。

【実験結果】 PZO 薄膜はエピタキシャル成長しており、(001)基板上で (120)_o/(001)_o 配向、(111)基板上では (111)_i 配向のマルチドメイン構造であることが分かった。また、リーク電流が大きく電気特性の評価が困難であった試料を除いて、 P - E ループはいずれの薄膜も典型的な反強誘電性を示唆するダブルループを示し、(111)_i 配向膜でより急峻なスイッチング応答を示した。Fig.1 に膜厚 200 nm の PZO 薄膜の EO 係数の AC 電界依存性を示す。EO 係数はいずれの配向においても電界に対して一定ではないが、(001)基板上では電界に対する変化が小さいのに対して、(111)基板上では最大 4 倍程度の増強を示した。(111)_i 配向膜でのみ顕著な EO 係数の増強が見られたのは、分極軸が電場方向に向いており、電界の印加に対して急峻な分極量の変化が起こるためだと考えられる。

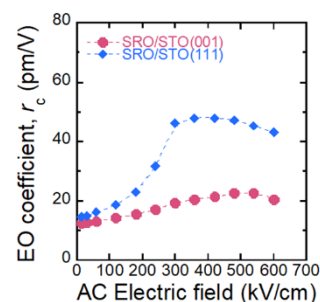


Fig. 1. AC electric field dependences of the EO coefficients with the offset DC fields for the 200 nm-thick PZO films on SRO/STO(001) and SRO/STO(111) substrates.

【謝辞】 本研究の一部は、JSPS 科研費 (23K13545), (公財) 泉科学技術振興財団, (公財) 池谷科学技術振興財団, (公財) 村田学術振興財団の助成を受けて行われました。

【参考文献】 [1] S. Kondo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **119**, 102902 (2021). [2] R.W. Whatmore *et al.*, *J. Phys. C* **12**, 1505 (2001). [3] Y. Si *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14**, 51096 (2022).

高信頼性 FeRAM 向けの MOCVD-PZT とスパッタ PLZT の非対称 二重層構造を備えた新規強誘電体キャパシタ

A novel ferroelectric capacitor with asymmetric double layer structure of MOCVD-PZT and sputtered PLZT for high-reliability FeRAM

富士通セミコンダクターメモリソリューション 〇王 文生, 中村 亘, 恵下 隆, 中林 正明, 高井 一章,
末沢 健吉, 及川 光彬, 佐藤 のぞみ, 小澤 聡一郎, 永井 孝一, 三原 智, 彦坂 幸信, 齋藤 仁,
Fujitsu Semiconductor Memory Solution Ltd., 〇Wensheng Wang, Ko Nakamura, Takashi Eshita, Masaaki Nakabayashi, Kazuaki Takai,
Kenji Suezawa, Mitsuki Oikawa, Nozomi Sato, Soichiro Ozawa, Kouichi Nagai, Satoru Mihara, Yukinobu Hikosaka, and Hitoshi Saito
E-mail: wangws@jp.fujitsu.com

近年、データ通信の高速化、AI（人工知能）を搭載した端末の拡大によって IoT（Internet of Things）のエッジコンピューティングが進んで、低電圧動作、低消費電力、高速書き換え等の特徴を備えている不揮発性メモリ製品を要求されている。これまでは、スパッタ法を用いて強誘電体膜 PLZT ($\text{PbLa}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$) の結晶性を向上させ、電極と強誘電体膜の界面制御を行い、20 年以上の量産実績がある高信頼性 FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory) はその要求を満たしている。我々は、PLZT 層を 2 層化し、Bi 添加 SrRuO_3 (B-SRO) を IrO_x 上部電極・PLZT 間に挿入することで、FeRAM の動作電圧を従来の 3V から 1.8 V とすることができたことを報告してきた^[1]。しかし、微細化の観点から強誘電体キャパシタの単位面積あたりの反転分極量を大きくする必要がある。そこで、La などの添加物を含む PLZT を用いたキャパシタより、大きな反転分極量を得ることが期待できる Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) 法で成膜した PZT (MOCVD-PZT) を我々の開発したキャパシタ構造に適用することを試みた。今回 MOCVD-PZT を適用したキャパシタを異なる面積のマスクパターンを用いてパターンニングし、単位面積あたりの反転電荷量が実際に増加するかを調べることを目的とした。図 1 に、従来のキャパシタ構造と今回開発したキャパシタの断面構造を示す。今回、 $\text{Ir}/\text{TiAlN}/\text{TiN}$ の上に、MOCVD 法により PZT 膜を形成し、その上に PZT 膜より薄いアモルファス PLZT をスパッタ法により成膜した。次に、上部電極 $\text{IrO}_2/\text{IrO}_x/\text{B-SRO}$ を形成し、パターンニングにより強誘電体キャパシタを形成し、5 層配線を行った。図 2 に単位面積あたりの反転電荷量に対するマスクパターン面積の依存性を示す。従来のスパッタ PLZT のみで作製したキャパシタより今回作製したキャパシタの単位面積あたりの反転電荷量が多いことがわかる。スパッタ成膜による PLZT のみを用いたキャパシタより、MOCVD-PZT を用いた今回開発したキャパシタの方が微細化に適することがわかった。

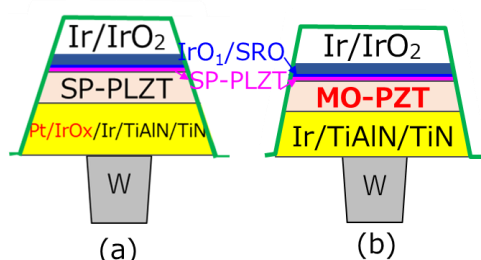


Fig.1. The cross-section image of (a) Sputter PLZT capacitor and (b) MOCVD-PZT capacitor.

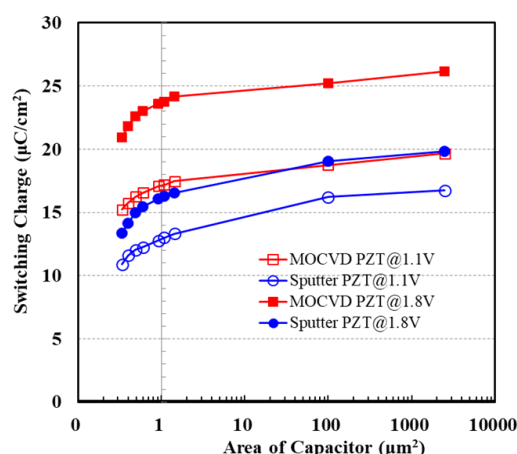


Fig.2. Switching charge of various capacitor sizes at applied voltages of 1.1 V and 1.8 V.

References : [1] W. Wang, et al., Appl. Phys. Lett. 120, 102901 (2022), W. Wang, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 61, SN1013 (2022), W. Wang et al., 22nd International Symposium INFOTEH-JAHORINA (INFOTEH) 2023.

水熱微粒子分散液を用いたチタン酸バリウム薄膜のインクジェット形成

Preparation of BaTiO₃ Thin Films by IJP Using Fine Particle Dispersion Liquid

芝浦工業大学, *大阪公立大

○山口 正樹, 中島 世龍, 山本 孝*

Shibaura Inst. of Tech., *Osaka Met. Univ.

○Masaki YAMAGUCHI, Seryu NAKAJIMA and Takashi YAMAMOTO*

E-mail: yamag@sic.shibaura-it.ac.jp

1. はじめに

インクジェット成膜を含む印刷法は, 任意形状膜形成に適している. 未だ有機材料が中心ではあるものの, 濡れ性制御をしながら, 導体だけではなく多様な材料を用い, 電界効果トランジスタなどの素子が直接描画できるようになってきた. [1]

チタン酸バリウム (BaTiO₃) ナノ粒子集積体の示す優れた特性については, 三村らによる詳しい報告がある. 我々は BaTiO₃ ナノ粒子分散液を用いたインクジェット成膜により, フレキシブル基板上への強誘電体・圧電体材料の任意パターン直接成膜を目指している. [2, 3]

そこで本研究では, 分散液に使用する BaTiO₃ ナノ粒子の分離と, Si 基板へのインクジェット吐出実験の結果について報告する.

2. 実験方法

本研究では, 水酸化バリウム水溶液, チタン乳酸錯体 (TALH), 水酸化ナトリウム水溶液を用いた水熱合成法により, 分散液として使用するための BaTiO₃ 単結晶ナノ粒子を得た. 既報のとおり, 水酸化バリウム水溶液濃度は 0.1 mol/L とし, 反応促進剤ならびに表面修飾剤として微量の脂肪酸アミンならびにオレイン酸を添加した. なお, 合成微粒子は洗浄し, 形状などを透過電子顕微鏡 (JEOL, JEM-2100) により評価した. [2] また分散液の吐出実験には, ノズル径 25 μm のシングルノズル・インクジェットヘッド (Cluster Technology, PulseInjector) を使用した.

3. 結果および考察

元素分布分析の結果から, 分散液に使用する洗浄後の水熱合成 BaTiO₃ 微粒子はオレイン酸ナトリウムに覆われている. このオレイン酸ナトリウムは, 35°C 程度で溶解するがミセル化し, 粒子分離を妨げる要因となる. 図(a)に示す洗浄液の表面張力測定結果より, 液温によらず臨界ミセル濃度は 1mmol/L 付近にある. 併せて示す TEM 像からも, 臨界ミセル濃度未満の溶液濃度での分離に

より, 各粒子が分離されることがわかる. このようにして得た微粒子分散液を用いた, Si 基板上へのインクジェット描画パターンの一例を図(b)に示す. ここから, BaTiO₃ ナノ粒子を用いたパターン描画ができることがわかる.

謝辞

本研究の一部は, 芝浦工業大学テクノプラザの支援を受けて行われました. 微粒子の評価にご協力いただいた関宏範 特任准教授ならびに金子守 氏に感謝申し上げます.

参考文献

- 1) Microel. Rel., **129**, 114473 (2022), npj 2D Mater. Appl., **6**, 64 (2022), J. Mater. Sci.: Mater. El., **35**, 184, (2024).
- 2) 三村ほか, 例えば応物春季講演会, 29a-D3-5 (2013), 13a-A21-6 (2015), 応物秋季講演会, 19p-D1-1 (2013).
- 3) 山崎ほか, 例えば日本電子材料技術協会秋期大会, A12 (2020), II-A2 (2021), 強誘電体会議, 02pm-12 (2021), 02-pm-04 (2022), 25am-08 (2023), 14pm-01 (2024).

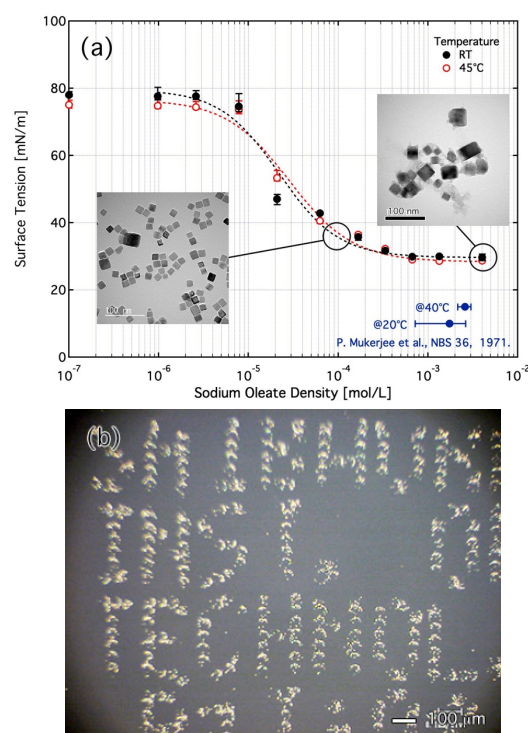


Fig. Changes in surface tension due to the concentration of cleaning fluid, and an example of inkjet printing.

HAFeR 技術開発の為の時間分解 SNDM 法

Time-resolved SNDM method for HAFeR technology development

東北大未来科学¹, 東北大通研² ○長 康雄¹, 山末 耕平²Tohoku Univ. NICHe¹, Tohoku Univ. RIEC², ○Yasuo Cho¹, Kohei Yamasue²

E-mail: yasuocho@riec.tohoku.ac.jp

著者らは走査型非線形誘電率顕微鏡法 (SNDM) を用いた次世代超高密度強誘電体 HDD の研究開発を行っており, 最近その再生速度を飛躍的に高める方式として熱アシスト強誘電体記録読取り方式(Heat Assisted Ferroelectric Reading: HAFeR)を提案している[1][2]. 本方法が真に証明され実用化されるには Fig. 1 (a) に示すようなミリ波技術を導入した Millimeter wave SNDM 法を実現しなければならないが, 近年 Beyond 5G, 6G 通信方式を目指して開発が急ピッチに進むミリ波技術の導入によりそれも夢物語では無くなってきている. しかしながら現段階で直ぐにミリ波技術を SNDM 法に導入することは現実的に容易では無く, 今しばらくの時間的猶予が必要である事も事実である. そこでその前段階としてミリ波技術を導入せずとも HAFeR 技術を用いれば Gbps オーダの高速再生が可能である事を証明する必要があると著者らは考え Fig.1(b)に示すような時間分解 SNDM (Tr-SNDM) を用いた高速再生実証実験用計測系の構築の検討に入った. この計測系に必要なのは HAFeR に特化した Tr-SNDM 法の確立とナノ秒光パルス照射系であるが, まず前者の Tr-SNDM for HAFeR を今回開発した. その動作確認結果の一例として光パルス照射下での線形誘電率と非線形誘電率の時間応答波形を Fig.2 に示す. これから光照射による線形誘電率及び非線形誘電率の時間発展波形が明確に観測できている事が分かる. 今回開発した Tr-SNDM 法は強誘電体記録への応用に限らず, 誘電材料の熱特性の時間依発展等を計測する強力な手段にもなりうると考えられ物性研究にも寄与できると考えられる.

[1]長他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22a-A307-9 (2023).

[2] Y.Cho et al., ISAF2023 (27, July, 2023).

[3]Y. Yamagishi et al., Appl. Phys. Lett. 163103, (2017).

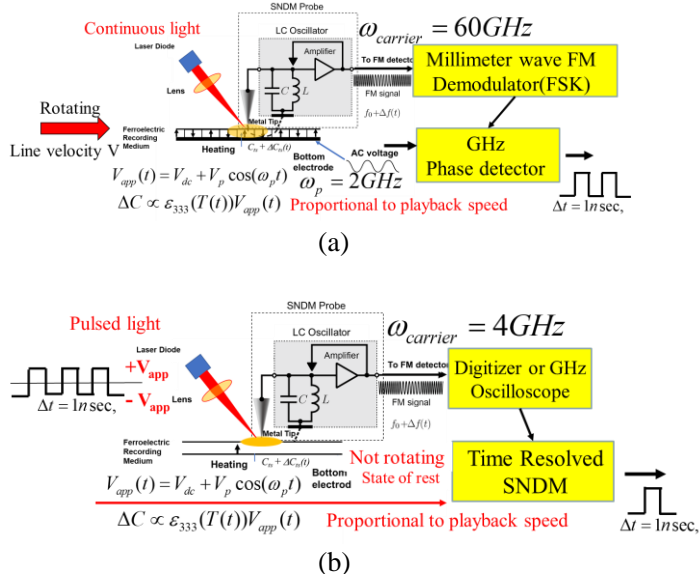


Fig. 1 (a) Final device configuration to be achieved using millimeter wave SNDM in the future. (b) High-speed playback Proof-of-Possibility Experiment using Tr-SNDM.

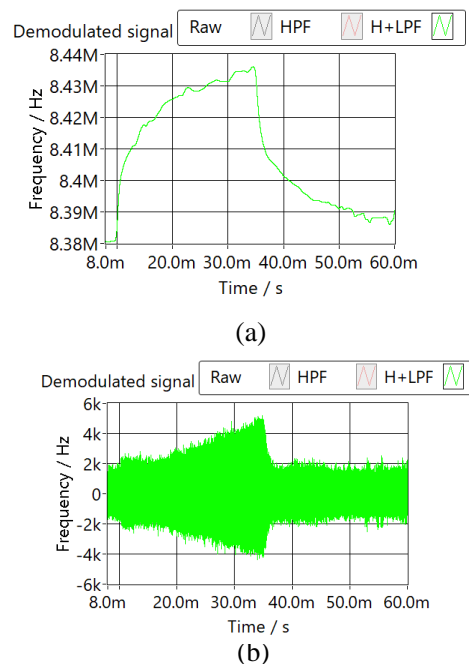


Fig. 2 Tr-SNDM output signals under light pulse irradiation. (a) Linear dielectric response. (b) Nonlinear dielectric response.

実用的強誘電体記録を目指した PZT 大面積記録媒体の開発

Development of PZT large-area recording media for practical ferroelectric recording

東北大未来科学¹, 東北大通研² ○長 康雄¹, 平永 良臣²

Tohoku Univ. NICHe¹, Tohoku Univ. RIEC², °Yasuo Cho¹, Yoshiomi Hiranaga²,

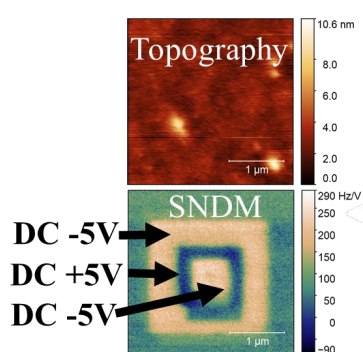
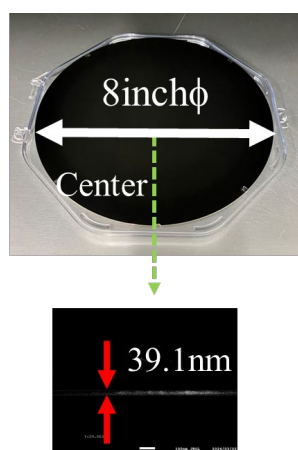
E-mail: yasuocho@riec.tohoku.ac.jp

著者らは走査型非線形誘電率顕微鏡 (SNDM) を用いた次世代超高密度強誘電体記録の研究開発を行っており, 4 Tbit/inch² の記録密度をもつ実情報記録[1], 3 nm ϕ の単一ナノドメインドットの形成[2], 超高密度強誘電体ハードディスクドライブ (HDD) のデモンストレーション[3]等多数の報告を行っている. しかしながらこれらの基礎データを取得する際に用いた記録媒体は薄片化した LiTaO₃ 単結晶であり, 面積も小さく極めて高価であるため実用化には適さないという指摘もされてきた. 実用的な記録媒体に要求される仕様は, ①大面積, ②安価, ③高品質でかつ④大量生産可能というように要約される. 常識的ではあるが①に関しては薄膜媒体, ②に関しては STO 基板等の高価な酸化物単結晶基板ではなく安価で大口径基板が容易に入手可能な Si 基板上に成膜, ③に関しては単結晶に近い薄膜媒体そして④に関してはスパッタ法での成膜が可能という事がそれらの解となると考えられる. そこで本研究では Fe-HDD 用として十分な大きさの 8 インチ Si 単結晶基板上にスパッタ法で単結晶ライクな正方晶 PZT 薄膜を成長させその分極反転特性を調べた. 膜構造は正方晶 PZT/SRO/Pt/ZrO₂ on Si(100)であり総てスパッタ法にて成膜を行っている. 今回は第一回目の試みとして, 中心部の見込み膜厚で 100nm, 50nm, 30nm の三種類の PZT 大面積薄膜を成長させた. 評価結果の一例として 30nm 厚の膜の全体写真と断面 SEM 像を Fig.1 に, 更にその媒体の中心部での分極反転特性を SNDM を用いて評価した結果を Fig.2 に示す. 膜の表面モロロジーの改善や分極反転特性の 2 次元的バラツキの抑制など今後改良すべき点も多く判明したが, ファーストトライアルとしてはほぼ満足いく結果がえられたと結論づけられ, 今後改良を加える事により更に実用に適した HDD 用強誘電体記録媒体を開発して行く予定である.

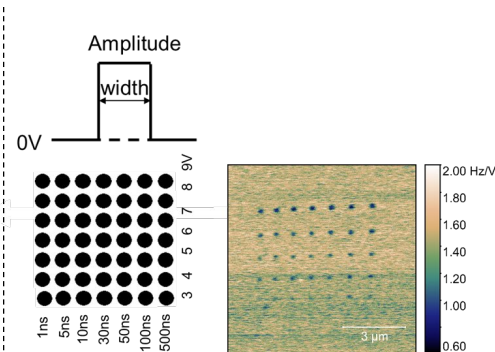
[1] K. Tanaka, et al., Appl. Phys. Lett., 092901, (2010).

[2] K. Tanaka, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 47, 3311, (2008).

[3] T. Aoki, et al., J. Appl. Phys., 184101, (2016).



(a)



(b)

Fig.1 30nm thick PZT thin film recording medium deposited on the 8 inch ϕ Si wafer by sputtering method for HDD type ferroelectric data storage.

Fig.2 Domain reversal pattern on 30nm thick single crystal like PZT thin film. (a) DC polarization reversal. (b) Nano-domain formation by pulse voltage application.

(Ba,Sr)TiO₃ 薄膜を用いた強誘電体トンネル接合素子の作製とメモリシティブ特性の評価



Fabrication of ferroelectric tunnel junctions using (Ba,Sr)TiO₃ thin films
and characterization of their memristive properties

名大工¹ °(M1C)武藤 祐暉¹, Xueyou Yuan¹, 吉野 正人¹, 長崎 正雅¹, 山田 智明¹

Nagoya Univ.¹, °(M1C)Yuki Muto¹, Xueyou Yuan¹, Masahito Yoshino¹,

Takanori Nagasaki¹, Tomoaki Yamada¹

E-mail: t-yamada@energy.nagoya-u.ac.jp

1.緒言

メモristaは脳型コンピュータに適用可能な素子として期待されている。高性能なメモristaを作製するうえで、我々は、電界印加で分極方向が変化し、過去の履歴に基づいた抵抗変調が可能な強誘電体トンネル接合素子(FTJ)に注目した。FTJは金属/強誘電体薄膜/金属(半導体)の積層構造からなる。これまでに、強誘電層に BaTiO₃ (BTO)薄膜、半導体に Nb:SrTiO₃ (Nb:STO)を用いた FTJ が大きな ON/OFF 比を示すことが報告されている。^[1] 我々は強誘電層に(Ba,Sr)TiO₃ (BST)薄膜を用いることで、より低電圧で動作するメモristaができると考え、その作製とメモリシティブ特性の評価を行った。

2.実験

パルスレーザ堆積法を用いて Nb:SrTiO₃(001)基板上に、Ba_xSr_{1-x}TiO₃ 薄膜($x = 0.3, 0.4, 0.5, 1.0$)を堆積させ、その上に電子ビーム蒸着法で直径 100 μm の白金電極を作製した。構造解析として X 線回折で結晶性及び格子定数を、反射高速電子回折で薄膜の配向と表面の平滑性を、圧電応答顕微鏡でドメイン構造の評価を行った。最後に電気特性評価としてソースメータを使用して性能指標である ON/OFF 比を測定した。ON/OFF 比の測定では電圧パルス V_{write} を印加したのち V_{read} で電流値を計測した。(図 1 参照)

3.結果および考察

ON/OFF 比の測定結果から、BST 薄膜を用いた FTJ で、先行研究の BTO 薄膜を用いた FTJ と同様の安定したヒステリシスループが観測され、BST 薄膜を用いた FTJ の作製が可能であることが示された。特に $x = 0.3$ の BST を用いた FTJ では、ON/OFF 比が 42000 と高い値を記録した。(図 2 参照) これは BTO を用いた FTJ の ON/OFF 比より高い値である。また、BST のいずれの組成 x においても、膜厚が 3 nm より 4 nm および 5 nm の方が ON/OFF 比が 1 桁程度高い傾向が見られた。これらの結果は、強誘電体のサイズ効果が ON/OFF 比に影響を及ぼす可能性を示唆している。一方、BST を用いた FTJ において自発分極は $|V_{\text{write}}| > 1.0 \text{ V}$ で反転し、BTO を用いた FTJ と大きな違いはなかった。

4.参考文献

[1]Vi Garcia *et.al.*, *Nature* **5**, 4289 (2014).

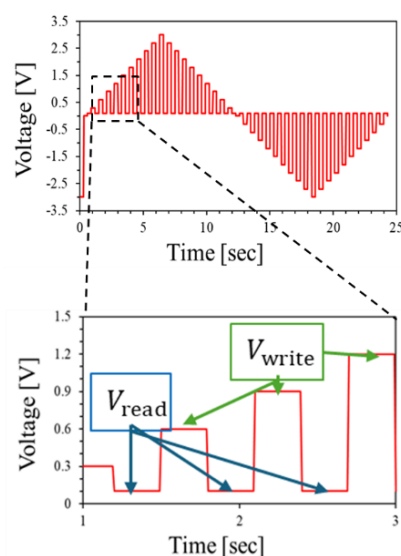


Fig.1. Voltage profile for characterization of ON/OFF ratio.

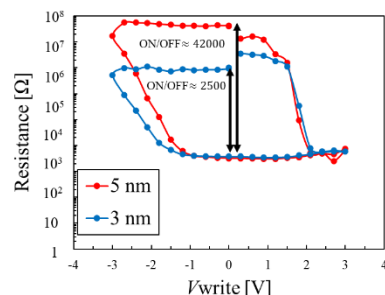


Fig.2. ON/OFF property of FTJ fabricated using BST ($x=0.3$) films.

Single-Crystalline PbTiO₃-Based Ferroelectric Memristors for Synaptic Plasticity Emulation

Univ. of Tokyo¹, Gaianixx Inc.², [○](D) Haining Li¹, Takeshi Kijima^{1,2},
(M2) Risa Kataoka¹, Hiroyasu Yamahara¹, Hitoshi Tabata¹, Munetoshi Seki¹
E-mail: li@bioxide.t.u-tokyo.ac.jp

In recent years, considerable focus has been directed towards leveraging ferroelectric perovskite thin films to actualize memristors¹⁻² as the fundamental units of neuron networks, which can process data at the location where it is stored. Herein, memristors using ferroelectric PbTiO₃-based thin films are experimentally developed, with a reservoir of oxygen vacancies induced during the fabrication process, i.e. pulsed laser deposition or spin-coating. The single-crystalline growth and epitaxial growth have been confirmed by X-ray diffraction ϕ -scan and reciprocal space mapping, respectively. In Fig. 1(a), the current-voltage (I - V) characteristics reveal stable resistive switching behaviors even after 100 sweeping cycles, indicating highly repetitive resistive switching. Their resistive switching behaviors are also confirmed under different maximum voltages and various voltage step widths. The conduction mechanisms are studied by fitting different conducting models. With tunable resistances, several phenomena of analog switching, single-pulse facilitation, paired-pulse facilitation, short-term memory (STM), long-term memory (LTM), and spike-timing-dependent plasticity (STDP)³ in response to pulse training can be experimentally mimicked in PbTiO₃-based memristors. As shown in Fig. 1(b), the dynamic transitions from STM to LTM can be observed under different training pulses, where each cycle of training contains 30 and 100 pulses, respectively. During a cycle of

pulse training, the resistance undergoes a potentiation process under pulse stimuli and then decreases after the stimuli are removed. These pulse trainings clearly reveal the learning and forgetting processes. The memory level increases with the number of pulse stimuli, and these characteristics are analogous to human memory in the brain. A pronounced transition from STM to LTM is observable after repeated rehearsal of training. As shown in Fig. 1(c), the functionality of STDP is achieved, indicating the capability of PbTiO₃-based memristors as practical artificial synapses. The STDP characteristics under varying spike amplitudes and durations have been explored. The exponential decay results show the typical Hebbian learning rule of a neuromorphic learning system, exhibiting long-term potentiation (positive $\Delta G/G_0$) when $\Delta t > 0$ and long-term depression (negative $\Delta G/G_0$) when $\Delta t < 0$.

This research was supported by the Institute for AI and Beyond of The University of Tokyo, JST, CREST Grant Number JPMJCR22O2, Japan AMED under Grant Number JP22zf0127006, and JSPS KAKENHI Grant Number JP20H05651, JP22K18804, JP23H04099, JP22H01952, JP23KJ0418, and JP23K23220.

References

- ¹ N. Zheng, et al., *Adv. Funct. Mater.* **2024**, 2316473.
- ² Y. Zhang, et al., *Appl. Phys. Lett.* **2022**, 120, 203501.
- ³ N. Caporale, et al., *Annu. Rev. Neurosci.* **2008**, 31, 25.

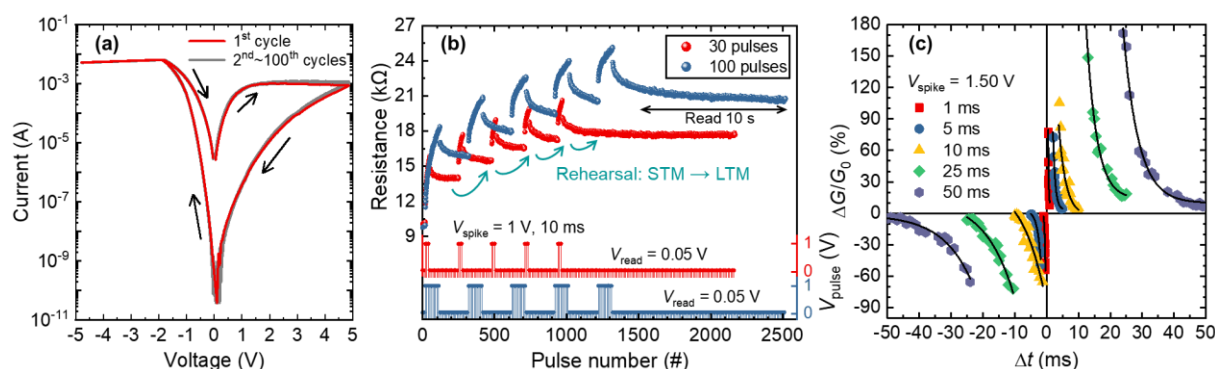


Fig. 1(a) I - V characteristics for the PbTiO₃ thin film, with the direction of voltage scanning indicated by black arrows. The resistive switching for 100 continuous sweeping cycles is also shown. (b) Experimental demonstration of the memory model in the memristive PbTiO₃ synapse, indicating the conversion from STM to LTM. The pulse sequences consist of 30 and 100 pulses for each cycle, respectively. (c) Asymmetric STDP characteristics demonstrating Hebbian learning.

6 薄膜・表面 | 一般セッション(口頭講演): 6.1 強誘電体薄膜

[18a-B3-1~6] 6.1 強誘電体薄膜

[18a-B3-1]

c 軸垂直および傾斜 ScAlN の大面積成膜に向けた矩形カソードスパッタリング

○(M2)浴田 航平^{1,2}、島野 耀康^{1,2}、柳谷 隆彦^{1,2} (1.早大先進理工、2.材料技術研究所)

[18a-B3-2]

Zn-Ti-N圧電薄膜の作製とAl添加効果

○上原 雅人¹、井上 ゆか梨²、平田 研二¹、寺田 朋広²、木村 純一²、山田 浩志¹、秋山 守人¹ (1.産総研、2.TDK株式会社)

[18a-B3-3]

(Ce,Mn)置換ZnO薄膜の低温エピタキシャル成長と電気的特性評価

○阪口 萌生¹、大磯 裕也¹、藤村 紀文¹、吉村 武¹ (1.阪公大工)

[18a-B3-4]

電極抵抗低減に向けて上下電極にエピタキシャル金属ブラッグ反射器を採用したSMR

○(M1)富岡 美咲^{1,2}、柳谷 隆彦^{1,2} (1.早大理工、2.材料技術研究所)

[18a-B3-5]

FeRAM向け (Al,Sc)N膜における強誘電特性の膜厚依存性評価

○道古 宗俊¹、松井 尚子¹、入澤 寿和¹、恒川 孝二¹、Nana Sun²、中村 美子²、岡本 一輝²、舟窪 浩² (1.キヤノンアネルバ、2.東工大)

[18a-B3-6]

スパッタ法による $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}/\text{Si}$ ヘテロ構造の作製 II

○山田 洋人¹、安岡 功樹¹、藤村 紀文¹、吉村 武¹ (1.阪公大工)

c 軸垂直および傾斜 ScAlN の大面積成膜に向けた矩形カソードスパッタリング Rectangular cathode sputtering for large area deposition of c-Axis oriented and tilted ScAlN thin films

早大先進理工¹, 材料技術研究所²

○(M2) 浴田航平^{1,2}, 島野 耀康^{1,2}, 柳谷 隆彦^{1,2}

Waseda Univ.¹, ZAIKEN²

○Kohei Ekida^{1,2}, Yohkoh Shimano^{1,2}, and Takahiko Yanagitani^{1,2}

E-mail: eki.1392@ruri.waseda.jp, yanagitani@waseda.jp

1. まえがき

ScAlN はその高い k^2 値と比較的高い Q 値から BAW フィルタの圧電薄膜として用いられている[1, 2]。しかしながら、Sc 濃度が 40% を超える高濃度 $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 薄膜の報告は少ない。これは、高濃度の Sc をドーピングした際に生じる異常粒結晶成長(AOGs)が主な原因である。これまで我々のグループでは、AOGs レスの Sc 濃度 40% 以上の $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 薄膜の成長に成功している[3]。しかしこれまで、配向性が良く均一な $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 薄膜の供給に成功している研究機関、企業は見当たらないのが現状である。そこで本研究では、 $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 薄膜の大面積化の足がかりとして、RF マグネトロンスパッタリング法のカソードについて、円形と矩形のものを比較した。これにより c 軸垂直と c 軸傾斜の $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 薄膜について、ウェハ面内における結晶配向の分布とメカニズムを調査した。

2. 実験手法

円形および矩形カソードにて、RF マグネトロンスパッタ法により c 軸垂直および c 軸傾斜 $\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ 薄膜を作製した。基板とターゲットの位置関係はすべて平行平板で行った。c 軸の垂直および傾斜どちらを成長させるかは主に陽光柱を基板で完全に覆うか、隙間を空けるかで制御した。

3. 結晶性評価

作製した c 軸垂直 ScAlN 薄膜の c 軸傾斜方向および傾斜角度を X 線回折法により特定した。ウェハ面内の c 軸の分布を Fig. 1 に示す。また、Fig. 2 に傾斜角度のマッピング図を示す。c 軸垂直薄膜では矩形カソードスパッタの方が円形カソードに比べて c 軸傾斜角が均一であり、より垂直に成長していることがわかる。

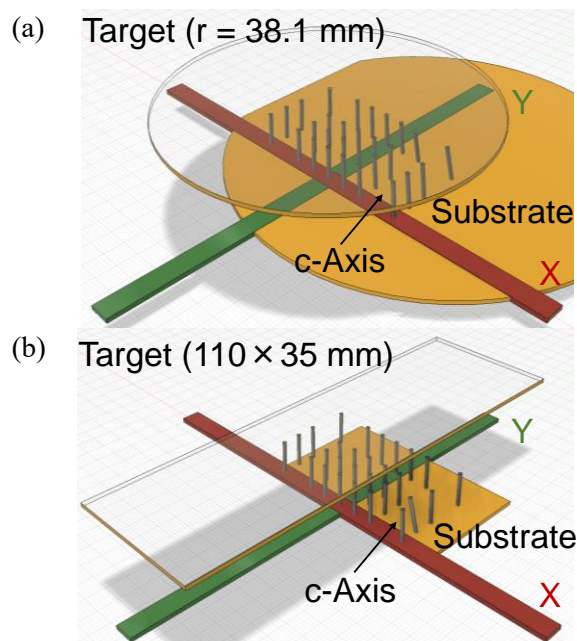


Fig. 1 c-Axis distribution of c-axis oriented ScAlN thin films fabricated by (a) circular cathode and (b) rectangular cathode.

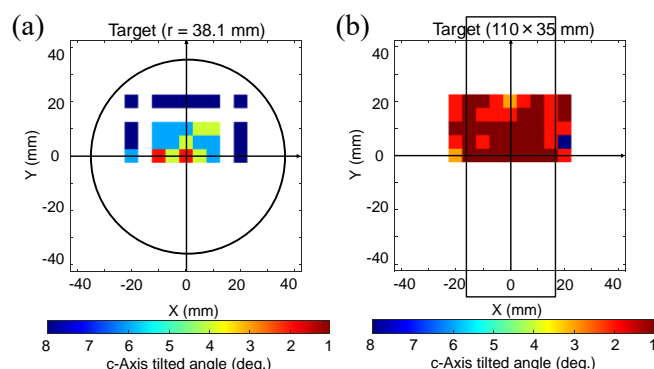


Fig. 2 c-Axis tilt angle distribution of c-axis oriented ScAlN thin films fabricated by (a) circular cathode and (b) rectangular cathode sputtering.

参考文献

- [1] T. Yanagitani, et. al., *J. Appl. Phys.* (2014).
- [2] R. Aigner, et. al., *Proc. IEEE IEDM* (2018).
- [3] K.-H. Sano, et. al., *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq. Control* (2018).

Zn-Ti-N 圧電薄膜の作製と Al 添加効果

Preparation of Zn-Ti-N Piezoelectric Thin Films and The Effect of Al Addition

産総研¹, TDK 株式会社², [○]上原雅人¹, 井上ゆかり², 平田研二¹,

寺田朋広², 木村純一², 山田浩志¹, 秋山守人¹

AIST¹, TDK Corp.², [○]Masato Uehara¹, Yukari Inoue², Kenji Hirata¹,

Tomohiro Terada², Junichi Kimura², Hiroshi Yamada¹, Morito Akiyama¹

E-mail: m.uehara@aist.go.jp

【緒言】窒化物は酸化物に比べて共有結合性が強く、機械的特性に優れている。ウルツ鉱型の窒化物は圧電性を示し、中でも ScAlN は優れた圧電性能によりスマートフォン用高周波フィルタに用いられている。ScAlN 以外にも MgNbAlN など様々な複合窒化物の圧電性に関する研究がなされている。第一原理計算によりウルツ鉱型 ZnTiN₂ が高い圧電性を示すことが報告されている。しかし、実際に薄膜を作製し圧電性能を評価した例はない。本研究では Zn-Ti-N 薄膜をスパッタリング法で作製し、その圧電性能を評価した。さらに Al 添加効果についても調査した。

【実験方法】Zn や Ti、Al 金属ターゲットを用いた 2 元または 3 元同時スパッタリング法で、窒素／アルゴン混合ガス中、(100)シリコン基板上に製膜した。試料の組成や結晶構造について、SEM-EDX や XRD により評価した。また、ピエゾメーター(PM300)で圧電定数 d_{33} を評価した。

【結果および考察】Zn-Ti-N 薄膜の製膜において、製膜条件や Ti/(Zn+Ti) 組成比を検討した結果、約 4 pC/N の圧電定数 (d_{33})を示す膜が得られた(Ti/(Zn+Ti)≈0.4)。しかし、先行研究の第一原理計算での予測値には達しなかった。十分な結晶性が得られなかったためと考え、Al 添加による改善を試みた。

Fig.1 および 2 に示すように、XRD の回折強度が高くなり、002 回折のロッギングカーブ(RC)の半値幅も狭くなり、Al 添加で結晶性が向上することが分かった。また、Al/(Zn+Ti+Al) ≈0.1 でもウルツ鉱型結晶を示す XRD が得られ、岩塩型結晶の析出が課題である Al-Sc-N 系に比べて、広範囲な組成域でウルツ鉱型結晶となることが示唆された。製膜条件や組成比を更に検討することで、現在、最大で約 18 pC/N の d_{33} を示す膜が得られている(Zn: Ti: Al=0.34: 0.30: 0.36)。

【参考文献】

- 1) Akiyama et al., Adv. Mater. 21, 593–596 (2009).
- 2) 例えば Uehara et al., Appl. Phys. Lett. 111, 112901 (2017).
- 3) Tholander et al., Phys. Rev. B 92, 174119(2015).

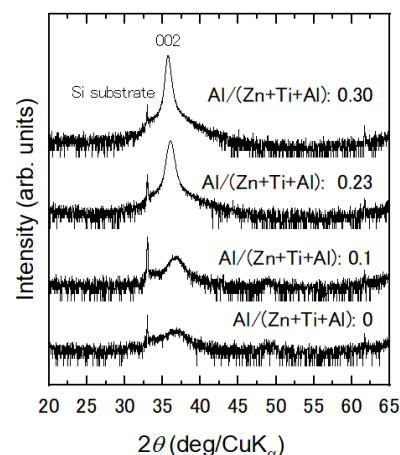


Fig.1 XRD profiles of Zn-Ti-Al-N films.

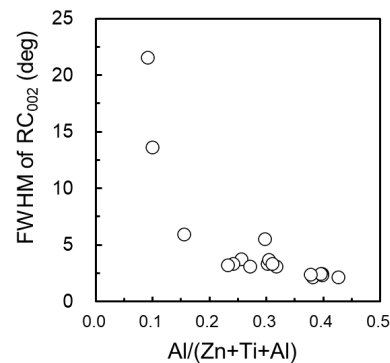


Fig.2 Effect of Al concentration on RC FWHM.

(Ce,Mn)置換 ZnO 薄膜の低温エピタキシャル成長と電気的特性評価

Investigation of low-temp. epitaxial growth of Ce,Mn substituted ZnO thin films
and electrical characterization

阪公大工, °阪口萌生, 大磯裕也, 藤村紀文, 吉村武

Osaka Metro. Univ., °M. Sakaguchi, H. Oiso, N. Fujimura, T. Yoshimura

E-mail: yoshimura@omu.ac.jp

【はじめに】酸化亜鉛(ZnO)は、c 軸方向に自発分極を持つウルツ鉱型圧電体であり、センサや共振器への応用が検討されている。また、最近では Mg 置換や Ce,Mn 共置換によって強誘電性が発現することが報告されている[1,2]。元素置換によって ZnO の格子パラメータ比 c/a を変化させることが、強誘電性の発現や圧電特性の向上につながる事が知られているが[3]、Ce,Mn 共置換による圧電性の向上はまだ報告されていない。デバイス応用の観点からは Si 基板上に薄膜を低温成長させることが望ましいが、電極上の ZnO エピタキシャル成長は、製膜温度 400°C未満では報告されていない[4]。そこで本研究では、Si 上エピタキシャル電極基板を用いて(Ce,Mn)置換 ZnO の低温成長について検討した。

【実験方法及び結果】基板には 2 インチ Si(111)ウエハを用いた。希フッ酸洗浄により表面の自然酸化膜を除去し、その後スパッタ法によって(111)Pt/(111)TiN エピタキシャル下部電極を成長させた。ZnO セラミックターゲットと CeO₂, MnO₂圧粉体ターゲット (Ce/Mn モル比 1:2)を用いたコンビナトリアル法により、(Ce,Mn)置換量を基板面内で傾斜させた ZnO 薄膜を作製した。RF パワーは ZnO ターゲット、(Ce,Mn)ターゲットでそれぞれ 20W、15W に設定した。製膜設定温度は 400°C、350°C、300°Cとした。また基板の裏にマスクを挿入して、(Ce,Mn)置換量の傾斜と直交する方向に基板温度を傾斜させた。X 線回折(XRD)による構造解析によって、すべての製膜温度において、異配向が見られない(0001)(Ce,Mn)置換 ZnO エピタキシャル薄膜

が得られた。Fig.1 に、各製膜温度で作製した試料の ZnO(0002)回折ピークを示す。すべての試料において、ノンドープ ZnO 薄膜、および強誘電性が観察された薄膜より、ZnO(0002)回折ピークは高角側にシフトしており、面外方向の格子定数が縮んでいることがわかった。また、インピーダンス解析により、基板温度が低くなるにつれ抵抗値が高くなることが明らかになった。当日はこれらの試料の結晶構造および電気特性について詳細に議論する予定である。

【謝辞】本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST) 先端国際共同研究推進事業 (ASPIRE)、JPMJAP2312 の支援を受けたものである。

【参考文献】 [1]R. Ogawa et al., Jpn. J. Appl. Phys. 63, 010902 (2024).

[2] K. Ferri et al., Jpn. J. Appl. Phys., 130, 044101 (2021).

[3] S. Goel et al., J. Alloys Compd, 816, 152491 (2020).

[4]Y. Li et al., Appl. Surf. Sci., 556, 149798 (2021).

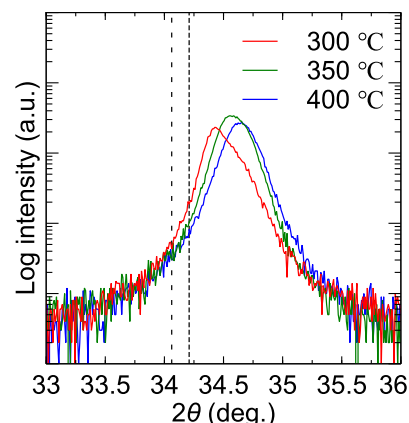


Fig.1 XRD 2θ-ω scan profiles of the films at deposition temp. 300, 350, 400 °C. Dashed line: the pristine ZnO (0002) peak, dotted line: Zn_{0.93}(Ce,Mn)_{0.07}O (0002) peak [1].

電極抵抗低減に向けて上下電極に エピタキシャル金属ブラッグ反射器を採用した SMR SMR with epitaxial metal Bragg reflectors on top and bottom electrodes to reduce electrode resistance

早大先進理工¹, 材料技術研究所²

○(M1) 富岡 美咲^{1,2}, 柳谷 隆彦^{1,2}

Waseda Univ.¹, ZAIKEN²

°Misaki Tomioka^{1,2}, and Takahiko Yanagitani^{1,2}

E-mail: mmts-345sf@ruri.waseda.jp, yanagitani@waseda.jp

1. まえがき

隣接する無線バンド間の干渉を防ぐため、BAW フィルタには急峻性 (Q 値) が求められる。2019 年に Texas Instruments は、圧電層の上下に 2 組のブラッグ反射器を利用した BAW 共振器を報告している [1]。また、2023 年には Schaffer らによって、Al と W の金属ブラッグ反射器を上部電極に用いたオーバーモード AlN 共振器が報告された[2]。金属ブラッグ反射器は、質量付加の影響を受けずに厚い上部電極として機能する。本研究では、Ti/Pt 金属音響ブラッグ反射器を上部電極と下部電極に用いたフルエピタキシャル SMR を提案する。従来の多結晶上部電極に比べ、エピタキシャル成長した上部電極の機械的損失は、改善されることが期待できる。その結果、電極抵抗と機械的損失の両方が低減され、 Q 値の改善が期待できる。さらに、通常の SMR では、圧電層が $1/4$ 波長共振するため、高音響インピーダンス金属層を下部電極として使用することは困難である。これに対し、上部ブラッグ反射器を付加した場合、圧電体層は $1/2$ 波長共振することができるため、圧電体層の厚膜化が可能となる。

2. 作製・評価

平行平板 RF マグネトロンスパッタ装置を用いて、(0001)サファイア単結晶基板の上に (0001)Ti/(111)Pt を 5 ペアエピ成長させ、エピ

音響ブラッグ反射器を作製した。その上に、(0001)ScAlN 圧電薄膜、(111)Pt/(0001)Ti を 5 ペアそれぞれエピ成長させた。Fig.1 に作製したエピ ScAlN 薄膜 SMR の断面 TEM 画像と電子回折像を示す。各層において明瞭な回折点のみを観測することができることから、下部電極、圧電層、上部電極のすべての層がエピタキシャル成長していることがわかる。また、Fig.2 に示すように、SMR の圧電特性をネットワークアナライザにより測定し 1.8 GHz 付近で共振反共振ピークを確認した。また、上部金属ブラッグ反射器形成前後の ScAlN 圧電薄膜 SMR のインピーダンス実部ベースラインから、電極抵抗値は、Au 電極上部電極の場合は 2Ω 程度に対して、Pt/Ti 上部金属ブラッグ反射器電極では 0.9Ω まで低くなっている。上部金属ブラッグ反射器電極では、形成前の抵抗率の低い Au($2.4 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$)電極に比べて抵抗率の高い Pt($11 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$) / Ti($42 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$)電極を用いている。それにも関わらず、上部電極が厚くできる金属ブラッグ反射器形成後の方が電極抵抗は低くなっていることがわかる。

参考文献

- [1] E-T. Yen et. al., "Integrated High-frequency Reference Clock Systems Utilizing Mirror-encapsulated BAW Resonators," Proc. IEEE IUS (2019).
- [2] Z.Schaffer et. al., "A solidly mounted 55 GHz overmoded bulk acoustic resonator," Proc. IEEE IUS (2023).

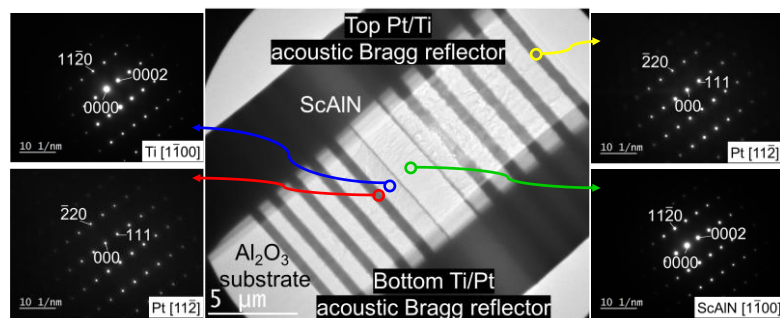


Fig.1 Cross-sectional TEM image and electron diffraction images of epitaxial ScAlN SMR

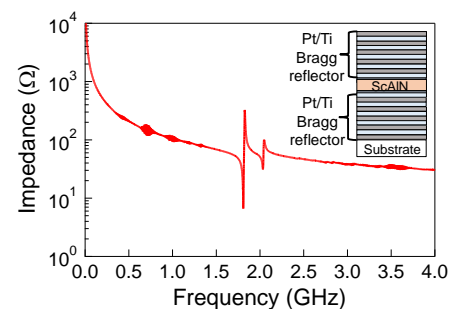


Fig.2 Impedance characteristic of epitaxial ScAlN SMR

FeRAM 向け (Al,Sc)N 膜における強誘電特性の膜厚依存性評価 Evaluation of thickness dependence on ferroelectricity in (Al,Sc)N-based FeRAM

キヤノンアネルバ¹, 東工大²

○道古 宗俊¹, 松井 尚子¹, 入澤 寿和¹, 恒川 孝二¹,
Nana Sun², 中村 美子², 岡本 一輝², 舟窪 浩²

Canon ANELVA Corp.¹, Tokyo Tech.²

°Soshun Doko¹, Naoko Matsui¹, Toshikazu Irisawa¹, Koji Tsunekawa¹,
Nana Sun², Yoshiko Nakamura², Kazuki Okamoto², and Hiroshi Funakubo²

E-mail: doko.soshun@mail.canon

【緒言】ウルツ鉱構造を持つ (Al,Sc)N 膜は大きな残留分極値を持ち、優れた強誘電特性を示すことから、強誘電体メモリ (FeRAM) 向け材料として研究されている^[1]。優れた強誘電特性を得るためには (Al,Sc)N 膜を結晶性良く成長させることが重要であり、Pt 下部電極を用いた (Al,Sc)N 膜において、100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ を超える残留分極値が報告されている^[2]。FeRAM をロジック混載メモリプロセスに適用する際、電極及び強誘電体層からなるメモリ素子の膜厚が厚いと、ロジック部の via が深くなる等、従来のプロセスへの組み込みが困難となるが、これまで (Al,Sc)N 膜を用いた研究では、素子膜厚が 200 nm 以上の厚いサンプルでの報告例が多い。そのため、(Al,Sc)N 膜を FeRAM へ適用するには、下部電極を含めたメモリ素子全体の薄膜化が必須である。これまで我々は、(Al,Sc)N 膜に対する Pt 下部電極の膜厚依存性について評価を行い、膜厚 5 nm 以下の Pt 下部電極を用いた (Al,Sc)N においても、優れた強誘電特性が得られることを報告した^[3]。今回、Pt 下部電極を 5 nm まで薄膜化した上で、(Al,Sc)N 膜の薄膜化に向けて結晶性と強誘電特性に対する膜厚依存性評価を行った。

【実験方法】300 mm wafer 対応のマグネトロンスパッタ装置 (Canon ANELVA, NC7940) を使い、100 nm の熱酸化膜付き 300 mm Si wafer 上に、Pt 下部電極を 5 nm 成膜した後、(Al,Sc)N 膜を 5-160 nm 成膜した。Pt 下部電極から (Al,Sc)N 層までは、全て真空一貫で成膜した。(Al,Sc)N 膜は Ar/N₂ 雰囲気中で 400°C の加熱成

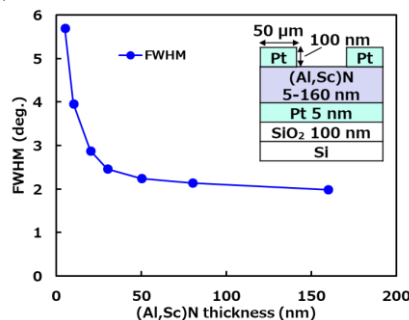


Fig. 1 FWHM obtained by (Al,Sc)N (002) rocking curves as a function of thickness.

膜を行った。結晶性の評価は XRD 解析、強誘電特性の評価は Positive-Up-Negative-Down (PUND) 測定を用いて行った。

【結果と考察】Fig. 1 に、XRD ロッキングカーブ測定によって得られた半値幅の膜厚依存性を示す。半値幅は、(Al,Sc)N 膜の膜厚が薄い方向より 30 nm までは急激に減少し、30 nm 以上ではほぼ一定の値となる。つまり、膜厚 5 nm の Pt 上に成膜した (Al,Sc)N 膜において、30 nm 以上の膜厚で c 軸配向性を維持できる。Fig. 2 に、PUND 測定によって得られた各 (Al,Sc)N 膜厚における、電界印加時間に対する分極反転電流値を示す。(Al,Sc)N 膜厚 5 nm では分極反転電流は得られないが、30 nm 以上の膜厚では分極反転電流が得られている。これらの結果より、(Al,Sc)N 膜の強誘電特性はその c 軸配向性による影響があると考えられる。今回の評価によって、膜厚 5 nm まで薄膜化した Pt 下部電極上に (Al,Sc)N 膜を成膜した場合、膜厚 30 nm まで薄膜化できることが示された。

【謝辞】この成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (JPNP21009) の結果得られたものです。

【参考文献】

- [1] S. Fichtner *et al.*, *J. Appl. Phys.* 125, 114103 (2019).
- [2] S. Yasuoka *et al.*, *Phys. Status Solidi A*, 218, 2100302 (2021).
- [3] 道古 宗俊 他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 24a-12H-2 (2024).

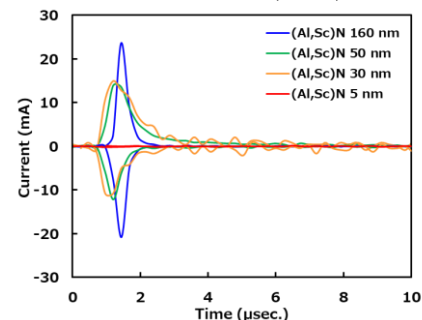


Fig. 2 Switching current as a function of electric field application time at various (Al,Sc)N thickness obtained by PUND measurements.

スパッタ法による $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}/\text{Si}$ ヘテロ構造の作製 IIFabrication of $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}/\text{Si}$ heterostructure by sputtering method II

阪公大院工, °山田 洋人, 安岡 功樹, 藤村 紀文, 吉村 武

Osaka Metro. Univ., °H. Yamada, K. Yasuoka, N. Fujimura and T. Yoshimura

E-mail: yoshimura@omu.ac.jp

【はじめに】Hf系強誘電体の発見を契機に、強誘電体ゲート型電界効果トランジスタ(FeFET)が、CMOS回路と容易に集積化が可能な脳型デバイスとして注目を集めている[1]。本研究では、最近強誘電性が見いだされた $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}(\text{AlScN})$ [2]に着目している。非酸化物であることから、良好な半導体/強誘電体ヘテロ構造を形成できる可能性がある。 AlScN/Si のヘテロ構造の作製については既に報告されているが[3]、電気特性などを含めた包括的な研究はまだ行われていない。そこで本研究では、超高真空 RF マグネトロンスパッタリング法を用いて Si 上に AlScN 薄膜を作製し、結晶構造と電気特性の関係について調べた。

【実験手法および結果】基板には抵抗率が $0.01\text{--}0.05\ \Omega\cdot\text{cm}$ の $(111)\text{n}^+\text{-Si}$ を用いた。装置の到達真空度は $1.4\times 10^{-5}\text{Pa}$ であり、2 インチの AlSc 合金円盤($\text{Sc}30\%$)に 100W の RF 電力を投入して製膜を行った。その後、スパッタ法により 25nm の Pt 電極を製膜し MFS 構造にした。成長温度 600°C 、製膜圧力 0.8Pa とし、ガス分圧比を $\text{Ar}/\text{N}_2=1\text{--}4$ の範囲で変化させて AlScN 薄膜を作製した。X 線回折(XRD) $2\theta\text{-}\omega$ 測定の結果、 Ar/N_2 比が 3 および 4 において $\text{AlScN}0002$ の回折強度が増加したが、 $\text{Ar}/\text{N}_2=4$ の表面は銀白色となっており導電性も確認された。Fig.1 に $\text{Ar}/\text{N}_2=3$ において製膜圧力を $0.5\text{--}0.8\text{Pa}$ の範囲で変化させて製膜した試料の XRD $2\theta\text{-}\omega$ 図形を示す。製膜圧力が高い薄膜ほど c 軸長が伸びており、先行研究[4]で報告された $x=0.3$ における格子定数に近づくことがわかる。考えられる要因の一つは、製膜圧力による組成の変化であり、もう一つは製膜圧力の増加による膜厚の増加とそれに伴う歪の緩和である。また 100kHz で静電容量-電圧(C-V)特性を測定したところフラットバンド電圧が 3.5V 負側にシフトしており、固定電荷の影響があることもわかった。当日は、詳細な構造解析と MFS 構造の電気特性について議論する予定である。

【謝辞】本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST) 先端国際共同研究推進事業(ASPIRE)、JPMJAP2312 の支援を受けたものである。

【参考文献】

- [1] S. Min et al., Jpn. J. Appl. Phys. **63**, 03SP19 (2024).
- [2] S. Fichtner et al., J. Appl. Phys. **125**, 114103 (2019).
- [3] X. Zhang et al., Nanoscale Horiz. **8**, 674 (2023).
- [4] M. Akiyama et al., Adv. Mater. **21**, 593 (2009).

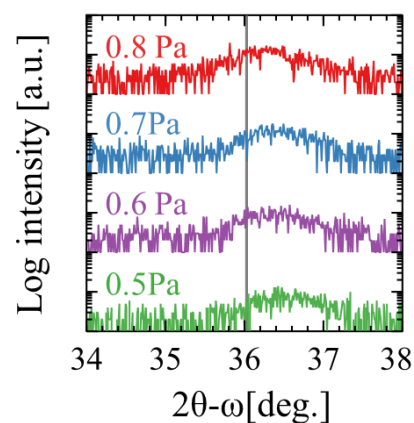


Fig.1 X-ray diffraction $2\theta\text{-}\omega$ scan profiles of AlScN films. The dashed line indicates the diffraction peak position of $\text{Al}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{N}$ of (0002) [4].

6 薄膜・表面 | 一般セッション(ポスター講演): 6.1 強誘電体薄膜

[18p-P07-1~8] 6.1 強誘電体薄膜

[18p-P07-1]

多能性®中間膜を用いたエピタキシャルPb(Zr,Ti)O₃薄膜の作製○關 雅志¹、木島 健¹、降旗 栄道¹、中尾 健人¹ (1.株式会社Gaianixx)

[18p-P07-2]

Si基板上エピタキシャルKNN薄膜のBFOバッファ層の影響

○HE JINGWEI¹、神野 伊策¹ (1.神戸大工)

[18p-P07-3]

Ce, Mn共置換ZnO強誘電体薄膜の圧電特性

○玉井 敦大¹、吉野 雄大¹、足立 秀明¹、神野 伊策¹ (1.神戸大工)

[18p-P07-4]

溶液プロセスにより作製したCeO_x/Y-HZO積層構造の結晶化雰囲気依存性○Wang Yuzhong¹、徳光 永輔¹ (1.北陸先端大)

[18p-P07-5]

酸化ハフニウム基強誘電体膜の剥離によるメンブレン結晶の作製

○槇 麟太郎¹、Yufan Shen¹、Xueyou Yuan²、山田 智明²、藤 颯太¹、菅 大介¹、島川 祐一¹ (1.京大化研、2.名大)

[18p-P07-6]

金属/HfZrO₂/金属キャパシタの容量—電圧カーブの温度依存性○(M1)手島 蒼生¹、山 英司¹、山田 樹央¹、一野 祐亮¹、森 竜雄¹、清家 善之¹、牧原 克典²、田岡 紀之¹ (1.愛知工大、2.名大工)

[18p-P07-7]

有機金属分解法によるYMnO₃薄膜の結晶構造制御○渡邊 奏汰¹、西川 雅美¹、チャフィ ファティマ ザーハラ¹、浅田 裕法²、石橋 隆幸¹ (1.長岡技科大、2.山口大学)

[18p-P07-8]

非冷却グラフェン赤外線検出器への適用に向けたLiNbO₃焦電体ナノ薄膜の開発○福島 昌一郎¹、嶋谷 政彰¹、岩川 学¹、小川 新平¹ (1.三菱電機株式会社)

多能性®中間膜を用いたエピタキシャル Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜の作製 Fabrication of epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ thin films by Multi-functional® interlayer

◎關 雅志¹, 木島 健¹, 降旗 栄道¹, 中尾 健人¹

Gaianixx Inc¹, ◎Masashi Seki¹, Ken Kijima¹, Hidemichi Furihata¹, Kento Nakao¹.

E-mail: seki@gaianixx.com

【序論】

当社のコアテクノロジーである「マルテンサイト・エピタキシー(ME)」は、従来困難とされてきた多層での高品質単結晶化を「多能性®中間膜」と「動的格子マッチング」で可能とし、分野を問わず既存デバイスの飛躍的な革新に貢献できると考えている。多能性®中間膜によって、圧電材料、金属材料、化合物半導体材料の単結晶化を実現した^[1]。

本報告では、微小電気機械システム(MEMS)の新しいトランスデューサ薄膜として注目されている Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)薄膜を単結晶化した時の動的格子マッチングメカニズムと、単結晶化による圧電・電気特性の向上結果を報告する。

【実験方法と結果】

多能性®中間膜を形成した Si(100)基板上に、ME-PZT/SRO/Pt を(001)配向エピタキシャル成長をさせた。比較用の多結晶 PZT はバッファ層なしで Si 基板(100)上に形成した。多能性®中間膜は面心正方格子の結晶構造であり、せん断応力などの外部応力によってマルテンサイト変態を起こし、(111)面方向にすべりが発生することで格子定数のマッチングを行う。各層形成時に外部から応力が加わるので格子マッチングが起き(動的格子マッチング)、各層の単結晶化が可能となった。

Fig.1 に in-plane X 線回折(XRD)測定結果を示す。多結晶 PZT は面内の結晶面が不揃いであるが、ME-PZT は面内の結晶面が揃っており、多能性®中間膜の効果で PZT の単結晶に成功している。Fig.2 にヒステリシス測定結果を示し、単結晶化の効果を確認した。単結晶化によって、残留分極は 18.7μC/cm² から 39.1μC/cm² まで向上した。正電圧側にヒストリスシフトが発生したので、自発分極も確認された。ME-PZT は単結晶化によって多結晶では実現できなかった特徴を有しており、新しい応用デバイスが期待できる。

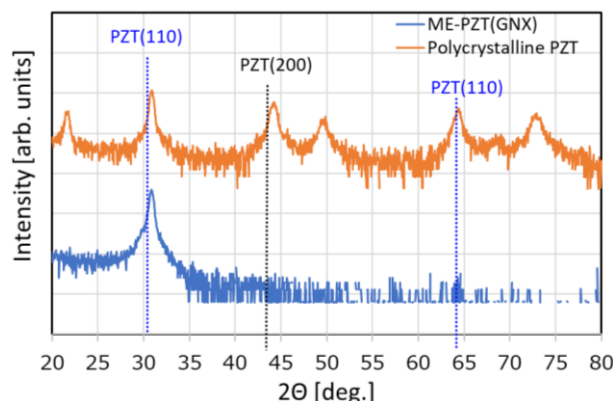


Fig. 1 in-plane XRD patterns for ME-PZT and Polycrystalline PZT.

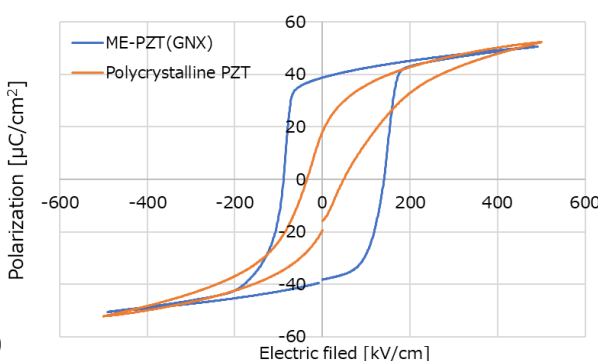


Fig. 2 Polarization hysteresis (P-E) loop for ME-PZT and Polycrystalline PZT.

[1] H. Park, T. Kijima and H. Tabata, Japanese Journal of Applied Physics, 60(SF) SFFB14(1-6) (2021).

Si 基板上エピタキシャル KNN 薄膜の BFO バッファ層の影響

BiFeO₃ Buffer Layer Effects on Epitaxial (K,Na)NbO₃ Thin Films Grown on Si Substrates

神戸大工, °何 京瑋, 神野伊策

Kobe Univ., °JW. He and I. Kanno

E-mail: kanno@mech.kobe-u.ac.jp

【はじめに】(K,Na)NbO₃ (KNN) 薄膜は高いキュリー温度と優れた圧電特性から、鉛フリー圧電薄膜材料として非鉛圧電 MEMS への応用が期待されている。我々はスパッタ法を用いて Si 基板上に *c* 軸配向エピタキシャル KNN 薄膜を作製し、高い逆圧電係数 $|e_{31,f}|$ (6.5C/m²) と低い比誘電率 ϵ_r (220-410) を有する薄膜を得られることを報告してきた^{1,2)}。一方、K と Na は揮発性で拡散しやすい性質があるため KNN を成膜中に不均一な組成や欠陥が生じやすく、誘電損失の増加や圧電性の低下が見られた。本研究では、BiFeO₃ (BFO) バッファ層を導入し、基板側へのアルカリ元素拡散を抑制する効果を調べた。エピタキシャル KNN/BFO 膜を Si 基板上に作製し、誘電特性と圧電特性について報告する。

【実験方法】RF マグネトロンスパッタ法を用いて (001)SrRuO₃/Pt/ZrO₂/Si 基板上に膜厚約 80nm の BFO バッファ層を成膜し、引き続き 1.7 μ m のエピタキシャル KNN 薄膜を連続成膜した。また、比較のため BFO バッファ層のない KNN 薄膜も作製した。成膜後 RTA でポストアニールを行った。得られた薄膜は、XRD による結晶構造およびカンチレバー法による逆圧電定数 $|e_{31,f}|$ を評価した。

【結果と考察】エピタキシャル KNN 薄膜の面内 220 ピークと面外 004 ピークの XRD パターンを Fig. 1 に示す。BFO バッファ層を有する KNN 膜は BFO 層のない KNN 膜に比べて、*c* 軸格子定数がわずかに長く、*a* 軸格子定数がわずかに長くなった。Fig. 2 に 2 種類の KNN 薄膜の逆圧電特性定数 $|e_{31,f}|$ を示す。圧電性の極性依存性から KNN/BFO 膜は下向きの分極が安定であり、BFO バッファ層がない KNN 薄膜と逆向きとなった。これは BFO 層の有無による界面層の欠陥や拡散が影響したためであると考えられる。

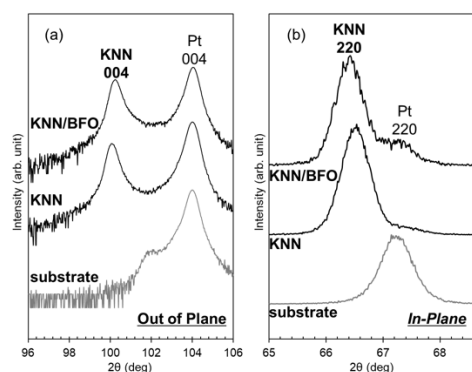


Fig. 1 KNN/BFO と KNN の面外と面内 XRD パターン

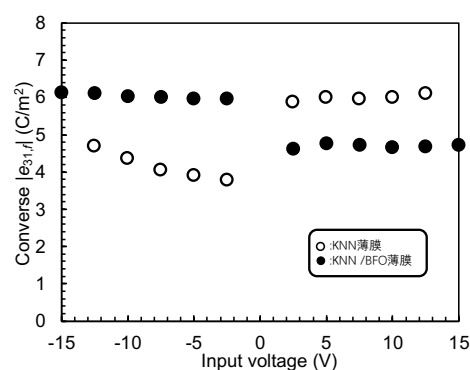


Fig. 2 KNN/BFO と KNN の逆圧電特性

- 1) K. Tanaka et al. JJAP 61, SN1020 (2022).
- 2) K. Tanaka et al. APL 121, 172901 (2022).

Ce, Mn 共置換 ZnO 強誘電体薄膜の圧電特性

Piezoelectric properties of Ce and Mn co-substituted ZnO ferroelectric thin films

神戸大工, °玉井敦大, 吉野雄大, 足立秀明, 神野伊策

Kobe Univ., °A. Tamai, Y. Yoshino, H. Adachi, and I. Kanno

E-mail: kanno@mech.kobe-u.ac.jp

1. はじめに

ZnO 薄膜は Mg 添加により強誘電性の発現が報告され, またその圧電性については, Mg 置換量が 35 % のとき, Mg 置換量が最も少ない ZnMgO 薄膜と比べて圧電定数 d_{33} は約 3.6 倍, $e_{31,f}$ は約 2.9 倍に向上することが報告されている^[1,2]. 我々は, 新しい置換元素として Ce と Mn に注目し, これらを ZnO 薄膜に共置換することで, 明瞭な強誘電性が発現することを報告した^[3]. 本研究では, Zn(Ce,Mn)O 強誘電体薄膜の圧電性を測定し, その特徴について報告する.

2. 実験方法

多元 RF マグネトロンスパッタ法を用いて Pt/Ti/Si 基板上に膜厚 1 μm , (Ce,Mn)の置換量が 7%~21%の Zn(Ce,Mn)O 薄膜を作製し, その結晶構造, 組成を XRD, EDS により評価した. 圧電特性は d_{33} meter による正圧電縦効果 $|d_{33}|$ に加え, カンチレバー法による逆圧電横効果 $|e_{31,f}|$ を測定した.

3. 結果

Fig. 1 に (Ce,Mn)置換量と圧電特性の関係を示す. 測定の結果, (Ce,Mn)置換量の増加とともに圧電定数 d_{33} および $e_{31,f}$ が減少する結果となった. Fig. 2 に c 軸長と圧電特性の関係を示す. c 軸が長くなるほど圧電定数 $|d_{33}|$ および $|e_{31,f}|$ が低下する傾向が見られた. 以上の結果より, Zn(Ce,Mn)O 薄膜の c 軸は置換量の増加と共に長くなり, c 軸の伸長に伴い構成原子の変形に必要なエネルギー障壁が増加したことで圧電定数が減少したと考えられる.

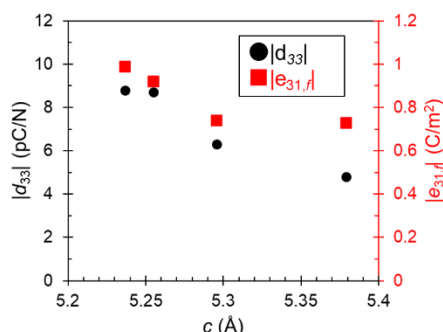
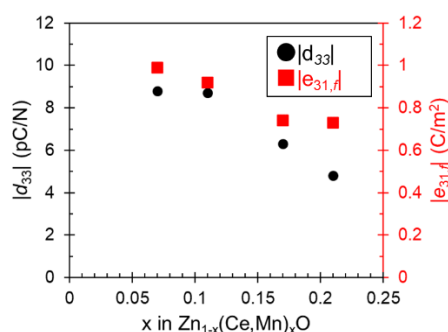


Fig. 1 (Ce,Mn) concentrations vs. piezoelectric properties Fig. 2 c axis length vs. piezoelectric properties

References

- [1] K. Ferri *et al.* J. Appl. Phys. **130**, 044101 (2021)
- [2] X. Kang *et al.* Appl. Phys. Lett. **110**, 042903 (2017)
- [3] R. Ogawa *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. **63**, 010902 (2024).

溶液プロセスにより作製した $\text{CeO}_x/\text{Y-HZO}$ 積層構造の結晶化雰囲気依存性 Crystallization Atmosphere Dependence of $\text{CeO}_x/\text{Y-HZO}$ Stacked Structures

Fabricated by Solution Process

北陸先端大¹ ○(M2) Wang Yuzhong¹, 徳光 永輔¹

JAIST ○Yuzhong Wang¹, Eisuke Tokumitsu¹

E-mail: s2310015@jaist.ac.jp

HfO_2 系強誘電体材料の重要な課題の 1 つとして、Y 等の元素ドーピングや酸素空孔導入により準安定相である直方晶を安定化させることがあげられる。我々は、化学溶液堆積 (CSD) 法によって作製した Y ドープ(Hf,Zr) O_2 (Y-HZO) 膜の強誘電特性が結晶化時の雰囲気と圧力に強く依存し、減圧アニールにより優れた強誘電特性が得られることを報告した^[1]。さらに、Y-HZO の上に薄い CeO_x 層を導入し、この積層構造を減圧で同時に結晶化することで Y-HZO の強誘電性が大幅に向上することを報告した^[2]。そこで本研究では、 $\text{CeO}_x/\text{Y-HZO}$ 積層構造の結晶化時の雰囲気と圧力依存性を調査した。

Y-HZO 膜、 $\text{CeO}_x/\text{Y-HZO}$ 積層構造は CSD 法により作製した。膜厚は Y-HZO 膜 (層) が 25nm、 CeO_x 層は 8nm 程度である。結晶化アニールを 900°C、3 分間に固定し、結晶化時の雰囲気 (N_2 , O_2) と圧力 (50Pa, 1000Pa, 1atm) を変化させた。

Fig.1 に、(a) N_2 雰囲気 50 Pa、(b) N_2 雰囲気 1atm、(c) O_2 雰囲気 1atm で作製した Y-HZO 膜および $\text{CeO}_x/\text{Y-HZO}$ 積層構造の分極 - 電界 (P-E) 特性を示す。 N_2 雰囲気 50 Pa で結晶化した場合は、Y-HZO 膜と $\text{CeO}_x/\text{Y-HZO}$ 積層構造の両方で強誘電性が得られ、 $\text{CeO}_x/\text{Y-HZO}$ 積層構造でより大きな残留分極が得られた。これは以前の我々の報告と同様である。一方、 N_2 雰囲気 1atm、 O_2 雰囲気 1atm 結晶化すると Y-HZO 膜の強誘電性は劣化する傾向にあるが、 $\text{CeO}_x/\text{Y-HZO}$ 積層構造では減圧で結晶化した試料と同様に大きな P-E ループが観察された。上部 CeO_x 層が下部 Y-HZO 層の酸化状態に寄与し、結晶化雰囲気や圧力に関係なく Y-HZO の強誘電性を改善できたものと考えられる。

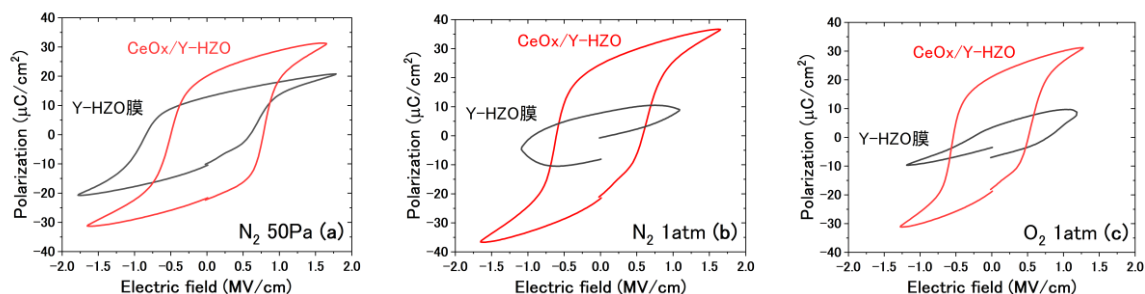


Figure 1 P-E loops of Y-HZO film and $\text{CeO}_x/\text{Y-HZO}$ structure crystallized at (a) 50 Pa of N_2 , (b) 1atm of N_2 , and (c) 1 atm of O_2 .

文献

- [1] K. Sasaki, Mohit, S. Hashiguchi, E. Tokumitsu, Jpn. J. Appl. Phys., 61, SN1027 (2022)
- [2] M. Saito, Mohit, K. Higashimine, E. Tokumitsu, Jpn. J. Appl. Phys., 63, 01SP23 (2024).

酸化ハフニウム基強誘電体膜の剥離によるメンブレン結晶の作製

Fabrication of crystalline membranes by exfoliating hafnia-based ferroelectric films

京大化研¹, 名大² ◯(M1) 榎 麟太郎¹, Yufan Shen¹, Xueyou Yuan², 山田 智明², 藤 颯太¹,

菅 大介¹, 島川 祐一¹

ICR, Kyoto Univ.¹, Nagoya Univ.², ◯R. Maki¹, Y. Shen¹, X. Yuan², T. Yamada², S. Fuji¹,

D. Kan¹, Y. Shimakawa¹

準安定相である直方晶系や菱面体晶系の結晶構格子を持つハフニア(HfO_2)は、強誘電性を示す。準安定構造を持つハフニアは、界面における結晶構造マッチングやストレイン効果を利用した薄膜成長プロセスを活用して安定化されることが多く、また極薄膜試料においてはこれらの界面効果が顕在化する。そのため、準安定構造を持つハフニア薄膜の本質的特性を評価するのは容易ではない。一方、我々は、エピタキシャル成長させたハフニアの極薄膜を基板から剥離することで、基板から誘起される効果に影響されないハフニアのメンブレン結晶が作製でき、さらにメンブレン結晶においても準安定構造が維持されることを見出してきた[1]。そこで本研究では、Ce を置換したハフニア($\text{Hf,Ce}\text{O}_2$)に着目し、エピタキシャル薄膜およびメンブレン結晶を作製し、それらの結晶構造および強誘電特性の評価を行った。

($\text{Hf,Ce}\text{O}_2$) 膜は、パルスレーザー堆積法で作製した。(100) SrTiO_3 基板上にエピタキシャル成長させた $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO)犠牲層上に、酸素分圧 75 mmTorr および基板温度 800°C の条件で $\text{Hf}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{O}_2$ (膜厚 34 nm)を薄膜成長した。Figure 1 には作製した試料の X 線 $2\theta/\theta$ 回折パターンを示す。 $2\theta \sim 34^\circ$ に ($\text{Hf,Ce}\text{O}_2$) 層からの回折ピークが観測された。ピーク位置から($\text{Hf,Ce}\text{O}_2$)は LSMO 上では直方晶構造を持ち(100)配向して成長していると理解できる。Figure 2 には、作製した($\text{Hf,Ce}\text{O}_2$)膜の圧電応答顕微鏡(PFM)像を示す。面間方向および面内方向ともに明瞭な圧電応答が観測された。作製した($\text{Hf,Ce}\text{O}_2$)エピタキシャル薄膜が強誘電性を有することを示唆するものである。

当日の発表では、($\text{Hf,Ce}\text{O}_2$)膜の強誘電特性に加えて、LSMO 犠牲層の選択的エッチングによるメンブレン結晶の作製やその特性についても報告する。

[1] Y. Shen et al., Nature Communications, in press (2024)

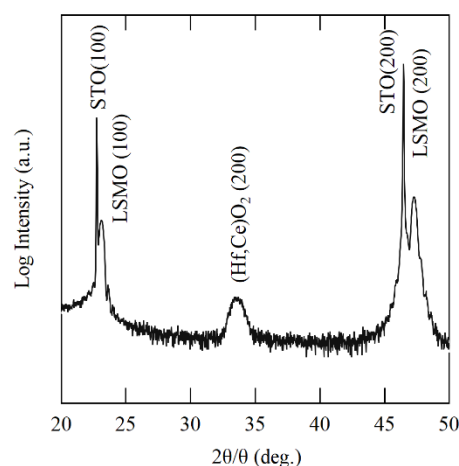


Figure 1: X-ray $2\theta/\theta$ diffraction pattern of a ($\text{Hf,Ce}\text{O}_2$) film on a LSMO-buffered (100) STO substrate.

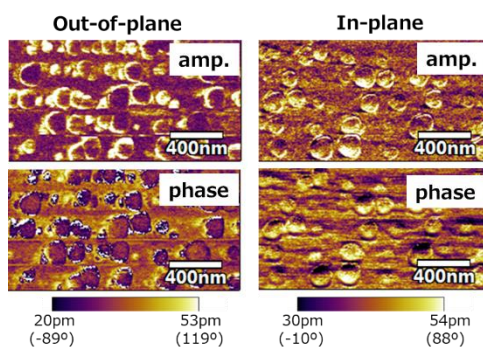


Figure 2: Out-of-plane and in-plane PFM images for a ($\text{Hf,Ce}\text{O}_2$) film. The out-of-plane and in-plane images were taken from different regions of the film.

金属/HfZrO₂/金属キャパシタの容量—電圧カーブの温度依存性 Temperature Dependence of C-V Curves of Metal/HfZrO₂/Metal Capacitors

¹愛知工大 ²名大工 ²〇(M1)手島蒼生¹, 山英司¹, 山田樹央¹, 一野祐亮¹,

清家善之¹, 森竜雄¹, 牧原克典² 田岡紀之¹

¹Aichi Inst. of Tech, ²Nagoya Univ., A. Teshima¹, E. Yama¹, M. Yamada¹, Y. Ichino¹,

Y. Seike¹, T. Mori¹, K. Makihara², N. Taoka¹

E-mail: v24722vv@aitech.ac.jp, ntaoka@aitech.ac.jp

【背景】強誘電性 Hf 系酸化物(FHO)の電子デバイス応用が盛んに研究されている。一方で、FHO/金属界面や FHO/絶縁膜界面には欠陥が多数存在すると考えられる。これらの欠陥への電子捕獲、放出による帯電のため、欠陥近傍では、電気双極子の向きを外部電界で制御することが困難となる。そこで本研究では、金属/FHO/金属(MFM)キャパシタの電気的特性を、周波数、温度を変えて測定し、界面欠陥が分極特性に与える影響を調べた。

【実験方法】n⁺Si 基板上に TaN(10nm)/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂(15nm)/TaN(10nm)をスパッタ法で堆積した。その後、N₂ 雰囲気中 700°Cで 1 時間の熱処理を行った。さらに Al 電極を上部 TaN 上に形成し、MFM キャパシタを作製した。この試料の容量-電圧(C-V)特性を、温度、周波数を変えて測定した。

【結果および考察】図1は、様々な温度で測定した MFM キャパシタの C-V 特性である。ここで測定周波数は、1kHz であり、-1.8V から電圧掃印を開始している。300K では、電圧を-1.8V から増加させると 1V 付近で容量のピークがみられ、逆向きの電圧掃印時には、-1V 付近でピークが見られる。いわゆる MFM キャパシタの Butterfly カーブが見られる。温度の上昇と共に、正電圧側でのピークは、右へシフトしている。一方で、負電圧側でのピークはほとんど変化がないことが分かる。そのピーク電圧の温度依存性を図2に示す。ここで、300K でのピーク位置を基準とし、電圧シフト量を縦軸に示した。負電圧側では変化量は 0.1V 以下であることが分かる。一方、正電圧側では、360K まで電圧がシフトしており、その大きさは 0.5V であることが分かる。これはピーク容量(~2.6μF)と電圧シフトから概ね $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ の電荷量の変化に相当することが明らかとなった。発表当日は、C-V 特性の周波数依存性、コンダクタンス-電圧特性の温度依存性の議論も踏まえ、電気双極子と界面電荷量との関係について議論する予定である。

【謝辞】本研究のデバイスは、(国研)産業技術総合研究所の右田真司氏から提供された。

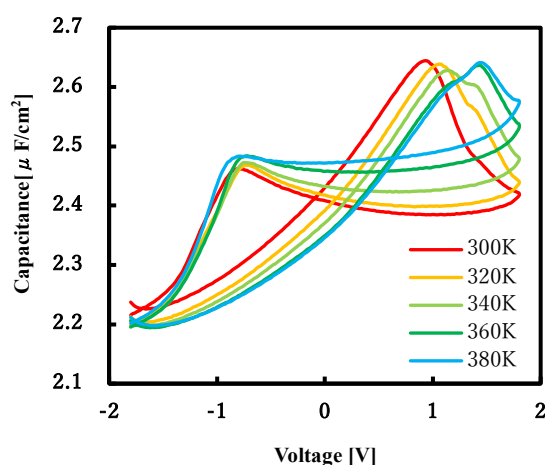


Fig.1: C-V curves of the MFM capacitor measured at the various temperatures. Here, the measurement frequency is 1kHz.

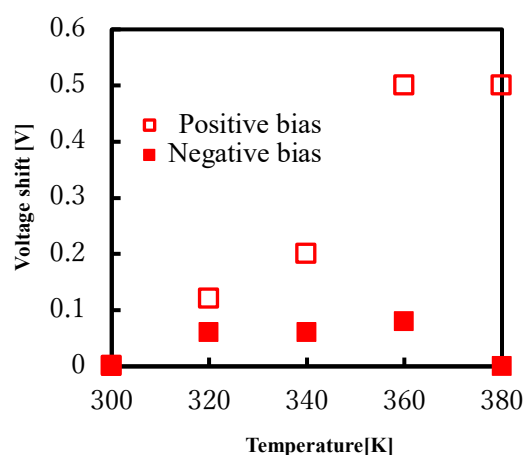


Fig.2: Voltage shifts at the peaks in the positive and negative bias range as a function of the temperature.

有機金属分解法による YMnO_3 薄膜の結晶構造制御

Crystal structure control of YMnO_3 thin films

by Metal-organic decomposition method

長岡技科大¹, 山口大²

渡邊 奏汰¹, 西川 雅美¹, Fatima Zahra Chafi¹, 浅田 裕法², 石橋 隆幸¹

Nagaoka Univ. Tech.¹, Yamaguchi Univ.²

K. Watanabe¹, M. Nishikawa¹, F. Z. Chafi¹, H. Asada² and T. Ishibashi¹

E-mail : s203234@stn.nagaokaut.ac.jp

【はじめに】近年、スピン磁気モーメントが非共線的に配列したノンコリニア反強磁性体において、パルス光や電流によるスピン軌道トルクを用いた磁化スイッチングが報告されている^[1,2]。反強磁性体はスピンの応答速度が数 THz 帯域であり、強磁性体に比べて 2~3 桁高速なスピン制御が期待できる。しかし、ノンコリニア反強磁性体のスピンに関する電氣的・光学的応答を表す誘電率テンソルの導出はほとんど行われていない。本研究では、ノンコリニア反強磁性を含む RMnO_3 (R=希土類) 薄膜を作製し、誘電率テンソルを導出することを目的とする。本報告では、有機金属分解(MOD)法を用いて、 RMnO_3 のなかでも R のイオン半径が中心に位置する六方晶(h)と斜方晶(o)の YMnO_3 (YMO) 薄膜を作製し、結晶品質と光学特性を評価した。

【実験方法】(111)配向のイットリア安定化ジルコニア YSZ と[110]方向に 2°傾斜させた(100)配向の SrTiO_3 (STO) 上に MOD 溶液をスピコートした。その後、ホットプレートを用いて 150 °C で 10 分間乾燥し、450 °C で 10 分間の仮焼成を行った。そして、大気中で 950 °C の 12 時間の本焼成を行った。作製した薄膜の結晶品質は、試料水平型 X 線回折(XRD)装置や原子間力顕微鏡(AFM)、透過型電子顕微鏡(TEM)などを用いて評価した。光学特性は分光エリプソメトリー(SE)で評価した。

【結果と考察】Fig. 1 (a)に、YSZ (111)上に成長した薄膜の $2\theta/\omega$ 測定 of XRD パターンを示す。h-YMO の c 軸配向を示す(00l)の回折線が観察された。また、Fig. 1 (b)の ϕ スキャン測定結果に 6 つの h-YMO (112)ピークが 60°の間隔で現れていることから、YSZ $[11\bar{2}] \parallel$ h-YMO $[10\bar{1}0]$ の面内エピタキシャル成長関係があることがわかった。次に、Fig. 2 (a)に STO (100)上に成長した薄膜の $2\theta/\omega$ 測定 of XRD パターンを示す。o-YMO の c 軸配向を示す(00l) 回折線が観察された。また、Fig. 2 (b)の ϕ スキャン測定では、4 つの o-YMO (110)ピークの分裂が観察され、双晶であることが確認された。この結果は、STO $[110] \parallel$ o-YMO $[100]$ もしくは STO $[110] \parallel$ o-YMO $[010]$ の面内エピタキシャル成長関係があることを示している。

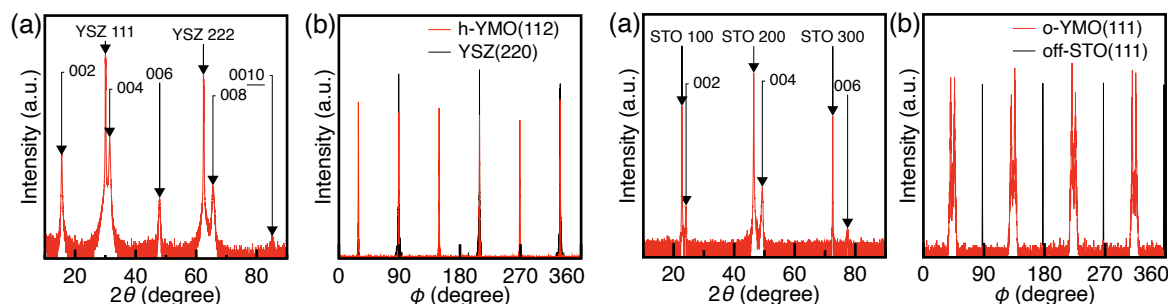


Fig. 1 (a) XRD $2\theta/\omega$ pattern of h-YMO thin film prepared on YSZ (111). (b) XRD ϕ pattern of h-YMO (112) and YSZ (220). Fig. 2 (a) XRD $2\theta/\omega$ pattern of o-YMO thin film prepared on 2° off STO (100). (b) XRD ϕ pattern of o-YMO (111) and STO (111).

【謝辞】 TEM, SE 測定は、山口大学総合科学実験センター常盤分室の協力のもと行った。

【参考文献】 [1] S. Manz, M. Matsubara, T. Lottermoser, *et al.*, Nature Photon **10**, 653–656 (2016).

[2] T. Higo, K. Kondou, T. Nomoto, *et al.*, Nature **607**, 474–479 (2022).

非冷却グラフェン赤外線検出器への適用に向けた LiNbO₃ 焦電体ナノ薄膜の開発

LiNbO₃ pyroelectric nano-thin layers for uncooled graphene infrared photodetectors

三菱電機株式会社, °福島 昌一郎, 嶋谷 政彰, 岩川 学, 小川 新平

Mitsubishi Electric Corp.

°Shoichiro Fukushima, Masaaki Shimatani, Manabu Iwakawa, and Shinpei Ogawa

E-mail: Fukushima.Shoichiro@cb.MitsubishiElectric.co.jp

【背景】我々は主に光ゲート効果を用いたグラフェン光検出器を開発しており¹⁻⁶⁾、冷却型グラフェン赤外イメージセンサを世界に先駆けて報告した⁷⁾。また前回までに、室温で動作可能なグラフェン MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 非冷却赤外線検出器について報告した⁸⁻¹¹⁾。本研究では、グラフェン非冷却赤外線検出器の高感度化に用いる光増感材として適用可能な、赤外線入射に対して焦電性を有するニオブ酸リチウム (LiNbO₃) ナノ薄膜について報告する。

【作製】Figure 1(a) に LiNbO₃ の成膜過程の模式図を示す。赤外線検出器への適用時に必要となる、熱容量低減のためのナノ薄膜化及び Si 基板上への成膜を両立するために、成膜法に原子層堆積 (Atomic Layer Deposition: ALD) を用いた。リチウム前駆体、ニオブ前駆体、前駆体キャリアガス、酸化剤にはそれぞれペンタエトキシニオブ (Nb (OC₂H₅)₅)、リチウムビス (トリメチルシリル) アミド (LiN(Si(CH₃)₃)₂)、窒素 (N₂)、水 (H₂O) を用いた。成膜基板には最表面に熱酸化 SiO₂ を形成した 4 インチ Si ウエハを用いた。LiN(Si(CH₃)₃)₂ 吸着、H₂O 酸化、N₂ パージ、Nb (OC₂H₅)₅ 吸着、H₂O 酸化を 1 サイクルとして 150 回繰り返した後、850°C で大気焼成した。

【評価】LiNbO₃ ナノ薄膜の膜質を評価した。Si ウエハ上における膜厚分布を光干渉式膜厚計によって測定したほか、成膜物の結晶性を X 線回折法によって測定し、LiNbO₃ 単結晶と比較した。さらに、最も良好な結晶性を有する成膜物上にグラフェン FET (Field Effect Transistor) を形成し、長波長赤外線の検出性能を評価した (Figure 1(b))。

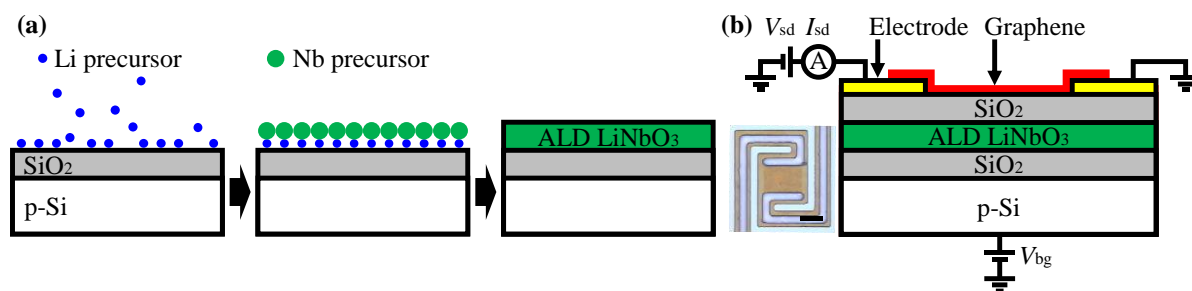


Fig. 1 Schematic illustration of ALD process for the LiNbO₃ nano-thin film (a) and graphene FET (b). Inset: light microscopy image of the device. Scale bar: 10 μm.

【参考文献】 1) M. Shimatani *et al.*, *AIP Adv.* **6** (3), 035113 (2016). 2) S. Fukushima *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 061102 (2018). 3) M. Shimatani *et al.*, *Appl. Phys. Exp.* **12** (2), 025001 (2019). 4) S. Ogawa *et al.*, *Opt. Eng.* **58**, 057106 (2019). 5) S. Fukushima *et al.*, *Opt. Lett.* **44** (10), 2598 (2019). 6) M. Shimatani *et al.*, *Appl. Phys. Exp.* **12** (12), 122010 (2019). 7) 嶋谷他, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会、17p-B309-19、2023/3/17. 8) 福島他, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会、17p-B309-12、2023/3/17. 9) 福島他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、20p-A306-2、2023/9/20. 10) S. Fukushima *et al.*, Symposium T6.3 The 84th JSAP Autumn Meeting 2023, 21p-A305-3, September 21, 2023. 11) 福島他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会、24a-32A-5、2024/3/24。

【謝辞】本研究は、防衛装備庁との契約に基づき実施しました。

6 薄膜・表面 | 一般セッション(口頭講演): 6.2 カーボン系薄膜

[19a-B3-1~9] 6.2 カーボン系薄膜

[19a-B3-1]

F₂レーザーによるアモルファス炭素薄膜の光化学的透明化○大越 昌幸¹、奥園 聡史¹ (1.防衛大電気電子)

[19a-B3-2]

光表面化学修飾を用いたフッ素フリー炭化水素系撥水コーティング技術 (第2報)

○中村 孝子¹ (1.産総研)

[19a-B3-3]

層状窒化炭素膜の磁気光学特性

○栗本 菜津子¹、浦上 法之^{1,2}、橋本 佳男^{1,2}、劉 小晰^{1,2} (1.信州大工、2.信州大 先鋭材料研)

[19a-B3-4]

窒素ナノドープダイヤモンドライクカーボン薄膜の合成と電気特性

○(B)野田 浩矢^{1,2}、古賀 万尋¹、内藤 陽大¹、山本 圭介²、篠原 正典³、鷹林 将¹ (1.有明高専、2.九大、3.福岡大)

[19a-B3-5]

酸素ナノドープダイヤモンドライクカーボン薄膜の合成と電気特性

○(B)古賀 万尋¹、野田 浩矢^{1,2}、内藤 陽大¹、山本 圭介²、篠原 正典³、鷹林 将¹ (1.有明高専、2.九大、3.福岡大)

[19a-B3-6]

シリコンおよび窒素添加ダイヤモンドライクカーボン膜特性への 酸素添加効果

○山崎 雄也¹、鈴木 裕史¹、小林 康之¹、中澤 日出樹¹ (1.弘前大院理工)

[19a-B3-7]

Q-carbon の強磁性に関する第一原理計算

○YUE QIANG¹、横谷 尚睦¹、村岡 祐治¹ (1.岡山大基礎研)

[19a-B3-8]

光電子制御プラズマで成膜したダイヤモンドライクカーボン膜の応力

○(B)出村 翼¹、福田 旺土¹、小野 晋次郎²、恵利 真人²、古閑 一憲²、鷹林 将¹ (1.有明高専、2.九大)

[19a-B3-9]

高水素希釈中圧プラズマCVDにより作製したDLC膜におけるアニール処理の影響

○織田 悠雅¹、上野 瑞樹¹、垣内 弘章¹、大参 宏昌¹ (1.阪大院工)

F₂レーザーによるアモルファス炭素薄膜の光化学的透明化

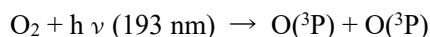
Photochemical Transparency of Amorphous Carbon Thin Films by F₂ Laser

防衛大 電気電子, °大越 昌幸, 奥園 聡史

National Defense Academy, °Masayuki Okoshi, Satoshi Okuzono

E-mail: okoshi@nda.ac.jp

1. 序論 本報告では、アモルファス炭素 (a-C) 薄膜中の sp³ 炭素と sp² 炭素の比を、薄膜形成後の表面に大気中で真空紫外パルスレーザーを照射することにより変化させることができる、新たな光化学表面改質法を見出した。具体的には、波長 157 nm の F₂ レーザーおよび波長 193 nm の ArF エキシマレーザーを用い、a-C 薄膜表面に照射するとともに、その光路中の O₂ 分子をそれぞれ次のように光分解する: O₂ + hν (157 nm) → O(¹D) + O(³P)



F₂ レーザーを用いた場合、励起一重項酸素原子 O(¹D)が生成するが、ArF エキシマレーザーのときには、基底三重項酸素原子 O(³P)のみが生成することになる。この明確な雰囲気の違いにより、励起一重項酸素原子の sp² 炭素に対する選択的な光化学エッチングと、その結果生じる a-C 薄膜表面の光化学的透明化を明らかにしたので報告する[1]。

2. 実験方法 基板として厚さ 525 μm、大きさ 12×12 mm² の合成石英ガラスを用いた。合成石英ガラス基板上に、真空中でのグラファイト棒のアーカ放電により、a-C 薄膜を室温で形成した。そのときの膜厚は 30～150 nm とした。レーザー未照射部と照射部の境界を明瞭にするため、試料表面には予め開口 5×5 mm² の金属製マスクを密着させ F₂ レーザーを照射した。照射条件は、単一パルスのフルエンス 10 mJ/cm²、パルス繰り返し周波数 10 Hz、照射時間 30～60 min とした。また比較のため、F₂ レーザーに代えて ArF エキシマレーザーも用いた。

3. 結果 a-C 薄膜の膜厚を 30 nm としたときの、F₂ レーザー照射前後の試料表面の写真を Fig. 1 に示す。照射時間 30 min のとき、照射領域の透明化が認められた。そして 60 min の場合、透明性はより明確になり約 40%の可視光透過率を示した。透明化された a-C 薄膜では、X 線光電子分光分析より、sp² 炭素がわずかに減少していた。また屈折率も 4.0×10⁻³ 程度低下しており、薄膜の密度低下が考えられる。さらに、試料の抵抗率はわずかに減少し (0.8 Ω cm)、基板加熱により著しく減少した (3.1×10⁻² Ω cm)。一方 ArF エキシマレーザーではこのような光化学的透明化は起こらなかった。

参考文献

[1] S. Okuzono, M. Okoshi: *Carbon* 227 (2024) 119234.

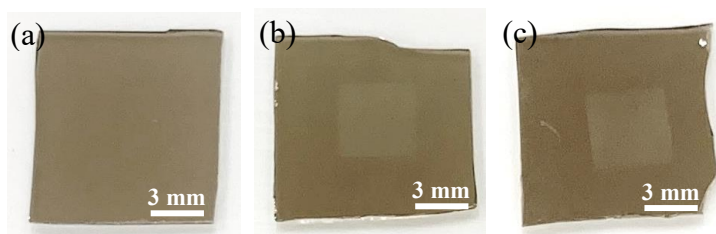


Fig.1 Photographs of the a-C thin film on synthetic fused silica glass substrate before and after F₂ laser irradiation; (a) 0, (b) 30, and (c) 60 min irradiation.

光表面化学修飾を用いた フッ素フリー炭化水素系撥水コーティング技術 (第2報) Fluorine-free Hydrocarbon-based Water-repellent Coating Technology using Photochemical Surface Modification (2nd report)

産総研 ○中村 孝子

AIST, ○Takako Nakamura

E-mail: takako-nakamura@aist.go.jp

【はじめに】近年、基材特性を維持しつつ、表面層に高機能性を付与する表面改質技術が注目されている。その中でも撥水化処理には長年フッ素化合物による表面処理が利用されてきたが、PFAS 規制により利用が非常に難しくなりつつあり、演者も光化学修飾法を用いたフッ素フリー撥水化技術を検討してきた。¹⁾本研究においては、当該技術を合成繊維基材へ適用した事例について紹介する。

【実験】合成繊維布帛（ナイロン6、ポリエチレンテレフタレート）に末端二重結合を有する直鎖炭化水素化合物を長鎖アルキル化剤として塗布し、室温下でキセノンエキシマランプを照射した (Fig. 1)。その後、洗浄および乾燥を行った後、XPS、FT-IR、接触角計等を用いて分析した。

【結果】長鎖アルキル官能基化反応処理前後の合成繊維布帛の XPS 測定を行ったところ、未処理基材と比較して C1s ピーク強度が増大するとともに、C1s スペクトルにおいては C-C 結合に由来するピークが増大した (Fig. 2)。同様に FT-IR (ATR) 測定においても処理前後において C-H 由来ピークが増大していることが確認された。この結果から、合成繊維布帛表面への長鎖アルキル基導入が示唆される。特性評価として水接触角測定を行ったところ、未処理基材と比較して 100° 以上の接触角を示し、十分な撥水性を示した。この結果から、繊維布帛へのフッ素フリーかつバインダレスコーティングに成功した。

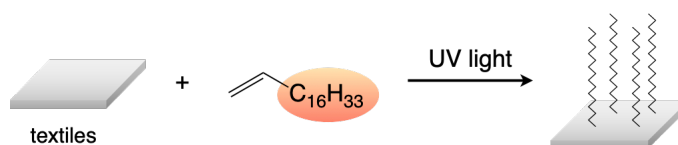


Fig. 1. Fluorine-free water-repellent coating of textiles using photochemical surface modification

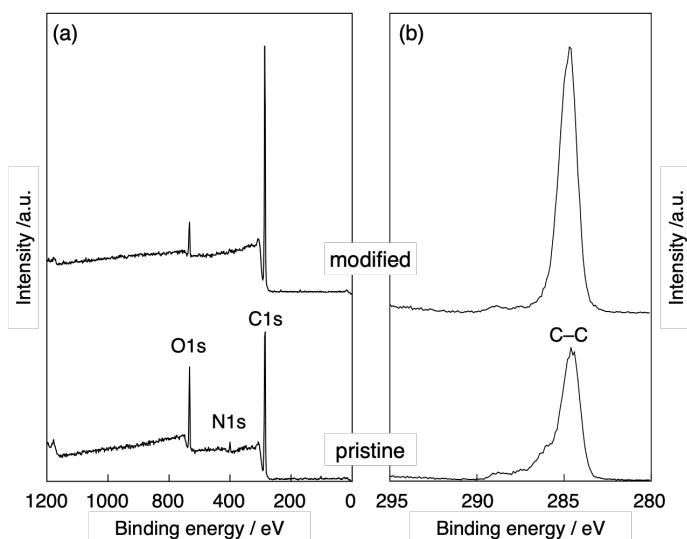


Fig. 2. (a) XPS and (b) C1s spectra of nylon 6 textile before and after photo surface functionalization.

謝辞：本研究の一部は JSPS 科研費 24K08255 の助成を受けて行われた。

1. 中村孝子, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-C402-1.

層状窒化炭素膜の磁気光学特性 Magnetooptical properties of layered carbon nitride film

信州大工¹, 信州大 先鋭材料研究所² ○栗本 菜津子¹, 浦上 法之^{1,2}, 橋本 佳男^{1,2}, 劉 小晰^{1,2}

Shinshu Univ.¹, Shinshu Univ. RISM²

○Natsuko Kurimoto¹, Noriyuki Urakami^{1,2}, Yoshio Hashimoto^{1,2}, Xiaoxi Liu^{1,2}

E-mail: urakami@shinshu-u.ac.jp

炭素(C)と窒素(N)から構成される窒化炭素(C_3N_4)は、化学的な安定性をもつ非金属機能性材料として注目されている。特に層状窒化炭素($g-C_3N_4$)は 2.8 eV 程度の禁制帯幅(E_g)をもち、その物理特性に着目した新たな半導体材料としての展開が検討されている[1]。それに加えて、 $g-C_3N_4$ は磁性金属を含まなくても室温強磁性の発現が指摘されている[2]。ただしこれまでの報告では、粉末に含まれている微小薄膜の試料が用いられており、その潜在性は明らかでない。我々は高い配向性を有する $g-C_3N_4$ の結晶性薄膜を作製する手法を構築できており[3]、それによる高い磁気秩序を実現することができれば、層状物質の特徴である柔軟性を活かした新たな電気磁気素子の実現に繋がる可能性がある。本報告では、磁気光学効果による $g-C_3N_4$ 膜の磁気特性の調査を目的とする。

メラミン($C_3H_6N_6$)粉末を前駆体とした熱化学気相堆積法により、無添加 $g-C_3N_4$ 膜を両面鏡面のc面サファイア基板の上に基板温度 610 °C にて作製した。垂直方向に磁界を印加した試料に対して、レーザー光を照射し、室温にて $g-C_3N_4$ 膜の磁気光学特性を調査した。波長(λ)が 405 および 532 nm の直線偏光を試料の真上から照射すると、反射光を検出して磁気光学 Kerr 効果を観察することができた(Fig. 1)。特に、 $\lambda = 532$ nm の光源を用いた際は、その Kerr 回転は 0.2 ° に達しており、これは $g-C_3N_4$ 膜の強磁性を示唆する結果である。 $g-C_3N_4$ は点欠陥によりスピン偏極して磁性が発現する可能性が指摘されている[2]。 π 共役系電子材料であるグラファイトも空格子の点欠陥により電子がスピン偏極し磁性を発現することから[4]、 π 結合を面内構造に含む $g-C_3N_4$ も点欠陥による磁気秩序を発現する可能性は充分にあり得る。講演では、透過光の検出による Faraday 効果や $g-C_3N_4$ 膜へのリン(P)添加[5]が磁気光学効果に与える影響についても議論する。

[謝辞] 本研究の一部は、豊田理研スカラー制度の援助を受けて行われた。

[参考文献] [1] K. Takashima, et al., Mater. Lett. **281**, 128600 (2020). [2] X. Zhang, et al., J. Mater. Chem. C **1**(39), 6265 (2013). [3] N. Urakami, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **58**, 010907 (2019). [4] M. A. H. Vozmediano, et al., Phys. Rev. B **72**(15), 155121 (2005). [5] 栗本菜津子 他、第 71 回応用物理学春季学術講演会 予稿集、25p-12H-1。

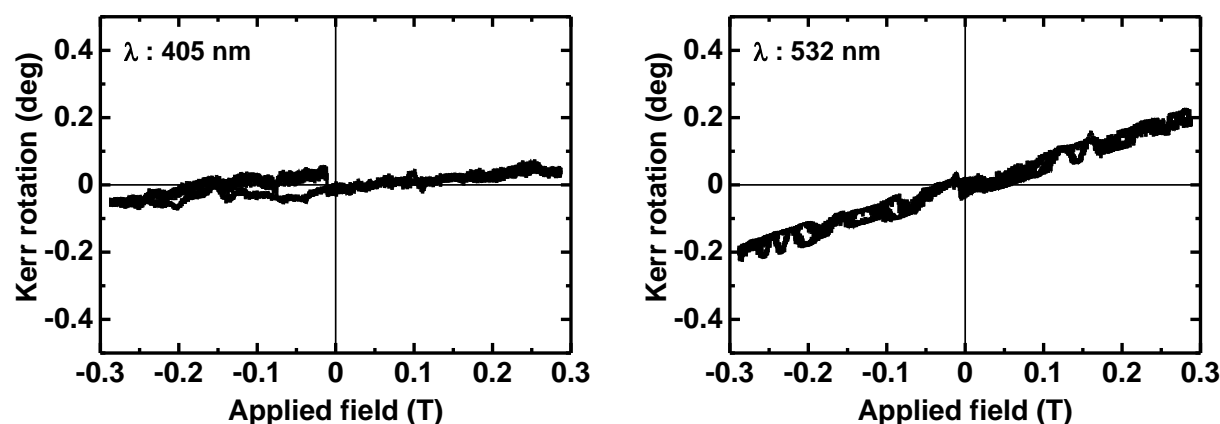


Fig. 1. The Kerr angle under illumination of light sources of different wavelengths.

窒素ナノドープダイヤモンドライクカーボン薄膜の合成と電気特性

Synthesis and Electrical Characteristics

of Nitrogen-nano-doped Diamond-like Carbon Films

有明高専¹, 九大², 福岡大³, [○](B3)野田 浩矢^{1,2}, (B2)古賀 万尋¹, (B3)内藤 陽大¹,

山本 圭介², 篠原 正典³, 鷹林 将¹

NIT, Ariake College¹, Kyushu Univ.², Fukuoka Univ.³, [○]Hiroya Noda^{1,2}, Mahiro Koga¹,

Haruhiro Naito¹, Keisuke Yamamoto¹, Masanori Shinohara³, Susumu Takabayashi^{1*}

*E-mail: stak@ariake-nct.ac.jp

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)は、 sp^2 炭素、 sp^3 炭素、および水素で構成されるアモルファス材料である。我々はこれまで、独自の光電子制御プラズマ CVD (PA-PECVD)法を用いて DLC 薄膜を合成してきた。PA-PECVD では、基板から放出される多量の光電子を初期電子として利用しており、結果として安定した電圧でプラズマを再現かつプラズマを光照射部位に局所化させて電流密度を正確に見積もることができる。PA-PECVD では α 作用が支配するタウンゼント放電

プラズマを活性化でき、これを光電子制御タウンゼント放電 (PATD)と呼んでいる。従来のタウンゼント放電電流に比較して、PATD ではその約 10,000 倍の大きさが得られるため、nm/min オーダーの精密で実用的な成膜が可能となる。本精密成膜を活用して異元素を制御ドーピングすることにより、さらなる DLC 物性の開拓が期待できる。これまで我々は Figure (a)のように、PATD を利用して Si 基板上に窒素をサンドイッチ状にドーピングした複合膜の作製に成功した。その比誘電率は Figure (b)に示すように、極値をもたらすことが分かった。本発表では、窒素の影響をより詳細に調べるために、窒素ドーピング層のみの膜を成膜した。当日は薄膜構造と電気特性の評価を行い、本ドーピング構造の可能性について議論を行う。

謝辞: 本研究の一部は、九州大学 グローバルイノベーションセンターにて実施された。本研究は、「物質・デバイス領域共同研究拠点」の共同研究プログラムの助成を受けた。謝辞: 本研究は、競輪の補助(2024M-435)を受けて実施した。

参考文献: 野田他, 第 71 応用物理学会春季学術講演会予稿集 25p-12H-4 (2024); S. Takabayashi et al., Diam. Relat. Mater. **53**, 11 (2015); S. Takabayashi et al., Diam. Relat. Mater. **22**, 118 (2012).

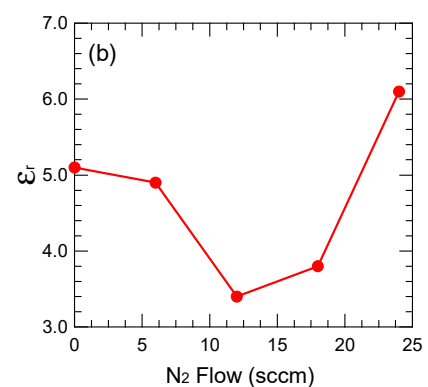
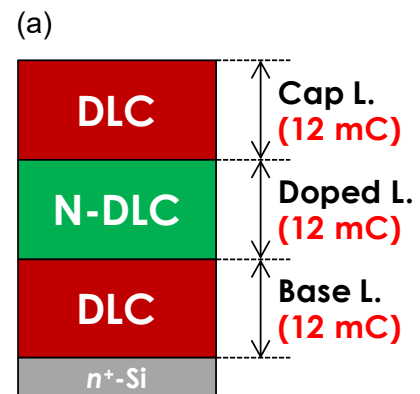


Figure. (a) Schematic of a nitrogen nano-doped DLC film; (b) Dielectric constant (ϵ_r) of the films as a function of N_2 flow in the doped layer synthesis.

酸素ナノドーパダイヤモンドライクカーボン薄膜の合成と電気特性

Synthesis and Electrical Characteristics

of Oxygen-nano-doped Diamond-like Carbon Films

有明高専¹, 九大², 福岡大³, [○](B2)古賀 万尋¹, (B3)野田 浩矢^{1,2}, (B3)内藤 陽大¹,

山本 圭介², 篠原 正典³, 鷹林 将¹

NIT, Ariake College¹, Kyushu Univ.², Fukuoka Univ.³, [○]Mahiro Koga¹, Hiroya Noda^{1,2},

Haruhiro Naito¹, Keisuke Yamamoto¹, Masanori Shinohara³, Susumu Takabayashi^{1*}

*E-mail: stak@ariake-nct.ac.jp

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)は、 sp^2 炭素、 sp^3 炭素、および水素で構成されるアモルファス材料である。我々はこれまで、独自の光電子制御プラズマ CVD (PA-PECVD)法を用いて DLC 薄膜を合成してきた。PA-PECVD では、基板から放出される多量の光電子を初期電子として利用しており、結果として安定した電圧でプラズマを再現かつプラズマを光照射部位に局所化させて電流密度を正確に見積もることができる。PA-PECVD では α 作用が支配するタウンゼント放電プラズマを活性化でき、これを光電子制御タウンゼント放電(PATD)と呼んでいる。従来のタウンゼント放電電流に比較して、PATD ではその約 10,000 倍の大きさが得られるため、nm/min オーダーの精密で実用的な成膜が可能となる。本精密成膜を活用して異元素を制御ドーピングすることにより、さらなる DLC 物性の開拓が期待できる。これまで我々は Figure (a)のように PATD を利用して、Si 基板上に二酸化炭素をドーパントとして酸素をサンドイッチ状にドーピングした複合膜の作製に成功した。酸素は炭素材料に対してエッチングないしアッシングの懸念があるが、PATD 下ではそのような構造破壊なくドーピングすることができた。この複合膜の絶縁破壊電界は Figure (b)に示すように、 SiO_2 の値(10 MV/cm)を超える非常に絶縁性の大きいものとなった。本発表では、酸素の影響をより詳細に調べるために、酸素ドーパ層のみの膜を成膜した。当日は、薄膜構造と電気特性の評価を行い、本ドーピング構造の可能性について議論を行う。

謝辞: 本研究の一部は、九州大学 グローバルイノベーションセンターにて実施された。本研究は、「物質・デバイス領域共同研究拠点」の共同研究プログラムの助成を受けた。本研究は、競輪の補助(2024M-435)を受けて実施した。

参考文献: 野田他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 予稿集 25p-12H-4 (2024); S. Takabayashi et al., Diam. Relat. Mater. **53**, 11 (2015); S. Takabayashi et al., Diam. Relat. Mater. **22**, 118 (2012).

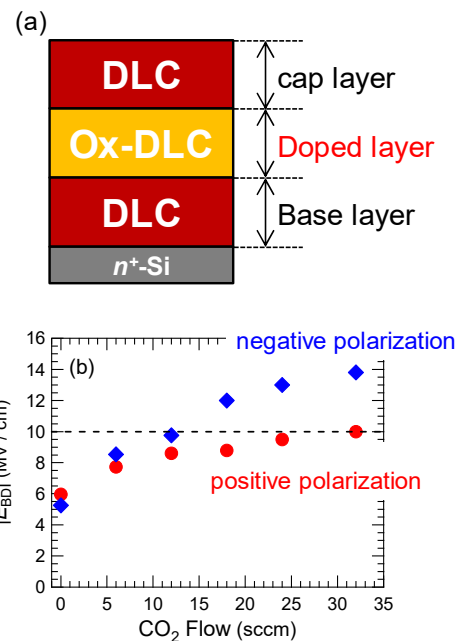


Figure. (a) Schematic of an oxygen nano-doped DLC film by CO_2 addition; (b) Breakdown strength (E_{BD}) of the films in positive and negative polarizations as a function of CO_2 flow in the doped layer synthesis.

シリコンおよび窒素添加ダイヤモンドライクカーボン膜特性への 酸素添加効果

Effects of Oxygen Doping on the Properties of Diamond-Like Carbon Films Doped with Silicon and Nitrogen

弘前大院理工 [○]山崎 雄也, 鈴木 裕史, 小林 康之, 中澤 日出樹

Hirosaki Univ., [○]Y. Yamazaki, Y. Suzuki, Y. Kobayashi, H. Nakazawa *

*E-mail: hnaka@hirosaki-u.ac.jp

1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)は、低摩擦係数、高耐摩耗性、高硬度、表面平滑性などの優れた特性を有するため、各種基材へのコーティングが行われている。以前われわれは、Si および N を共添加した DLC(Si-N-DLC)が Si 添加 DLC(Si-DLC)と比べて優れたトライボロジー特性および機械的特性を示すことを見出した[1]。しかし、生体医療機器への実用可能な DLC コーティングのためには、さらなるトライボロジー特性および機械的特性の向上が必要であり、また多接合型太陽電池への応用に際しては光学特性の制御が求められる。Si および O を共添加した DLC(Si-O-DLC)は Si-DLC より低い摩擦係数を示し、また無添加 DLC と比較して可視域における光吸収が小さいことが報告されている[2,3]。以上のことから、Si-N-DLC への O 添加によって、更なるトライボロジー特性の向上や、幅広いバンドギャップ制御が期待できる。本研究では、高周波プラズマ化学気相成長法により Si-N-O-DLC 膜を作製し、作製時の CO₂ 流量比[CO₂/(CO₂+CH₄)]が Si-N-O-DLC の膜特性に及ぼす影響について調べた。

2. 実験方法

高周波(13.56 MHz)プラズマ化学気相成長法を用いて Si-N-O-DLC を成膜した。真空チャンバー内のベース圧力は 8.0×10^{-5} Pa であった。基板には Si ウェハ、GaAs ウェハおよび石英プレートを用了。原料ガスとして、CH₄、モノメチルシラン(MMS; CH₃SiH₃)、N₂、および CO₂ を使用し、希釈ガスとして Ar を用了。成膜時のガス総流量は 44 sccm とした。N₂ 流量 4.4 sccm、MMS 流量 0.5 sccm、Ar 流量 22 sccm と固定し、CO₂ 流量比[CO₂/(CO₂+CH₄)]を 0% から 20.5% までの範囲で変化させた。膜厚が 300 nm となるように成膜時間を設定した。

3. 結果と考察

EPMA による組成分析を行った。CO₂ 流量比の増加に伴い C 組成は 83.6 から 66.0 at.% に減少し、N 組成は 2.2 から 7.7 at.%、Si 組成は 14.1 から 16.7 at.%、O 組成は 0 から 11.1 at.% まで増加した。

図 1 に各 CO₂ 流量比で作製した Si-N-O-DLC のラマンスペクトルを示す。ラマンスペクトル解析の結果、CO₂ 流量比の増加に伴い G ピーク位置がわずかに高波数側にシフトし、G ピークに対する D ピークの強度比(I_D/I_G)が増加した。これは CO₂ 流量比の増加により sp² 炭素クラスターのサイズおよび数が増加していることを示す。

スクラッチ試験によって得られた臨界荷重は、CO₂ 流量比の増加に伴い増加した。また臨界荷重と内部圧縮応力は負の相関関係をもつことがわかった。ラマンスペクトル解析の結果から、sp² 結合の増加が示唆されており、sp³ 結合から構成される硬い 3 次元ネットワークの歪が緩和されたことが考えられる。摩擦係数は CO₂ 導入により 0.05 以下に減少した。これは膜中に O を含んでいるため、相手材のステンレスボール表面に Si 酸化物の移着層が形成されやすくなったことが考えられる。また比摩耗量は、CO₂ 流量比の増加に伴い減少した後、徐々に増加した。この挙動は膜の摩擦係数および硬度に関係していると考えられる。摩擦係数の減少は凝着の抑制を示唆し、凝着摩耗が減少したことが考えられる。一方、高い CO₂ 流量比において Si および O 含有量が増加したことから、これにより膜硬度が減少したことが考えられる。

参考文献

- [1] H. Nakazawa, S. Okuno, K. Magara, K. Nakamura, S. Miura, and Y. Enta, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 125501, (2016).
- [2] M. Evaristo, R. Azevedo, C. Palacio, and A. Cavaleiro, Diam. Relat. Mater. 70, 201, (2016).
- [3] D. Franta, I. Ohlídal, V. Buršíková, and L. Zajíčková, Diam. Relat. Mater. 12, 1532, (2003).

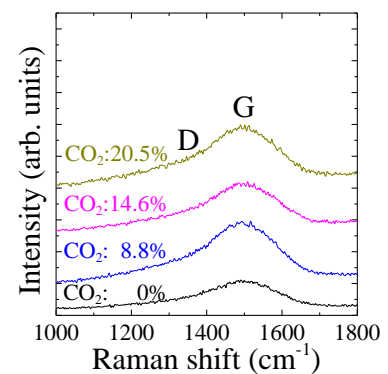


Fig. 1 Raman spectra of Si-N-O-DLC films deposited at various CO₂ flow ratios.

Q-carbon の強磁性に関する第一原理計算

First-principles calculations on the ferromagnetism in Q-carbon

岡山大基礎研¹, 岳 強¹, 横谷 尚睦¹, 村岡 祐治¹

Okayama Univ. RIIS.¹, Qiang Yue¹, Takayoshi Yokoya¹, Yuji Muraoka¹,

E-mail: p37126c5@s.okayama-u.ac.jp

新たな炭素系物質 Q-carbon はレーザーアニーリング法による非平衡プロセスの中で形成される [1]。Q-carbon は高 sp^3 量 (75%–85%) を有し、室温で飽和磁化 $0.4 \mu_B/\text{atom}$ の強磁性を示すことが知られている [2]。強磁性のメカニズムに関しては、理論 [3] [4] において 3.4 g/cm^3 以下の密度を持つ系で計算がなされているが、実験結果を説明できる結論には至っていない。近年、実験により Q-carbon の密度は 5.0 g/cm^3 であることが報告された [5]。この値はダイヤモンド (3.5 g/cm^3) や従来の理論計算における系の密度よりも大きい。高い密度を持つ系での計算に興味を持たれる。そこで本研究では、高密度を有する非晶質炭素体 (5.24 、 5.46 、 5.63 g/cm^3) に注目して、スピン制限第一原理計算を実施した。また、本研究では従来の計算研究とは異なり、Q-carbon が形成される過程を模して、液体状態にある系を指数関数 $T = 5000e^{-\alpha t}$ (T : 温度、 t : 時間) に従って急冷し室温構造を得た。この構造を基にして総磁気モーメントを固定しながら構造最適化を行った。シミュレーションは第一原理計算ソフトウェア CP2K [6] で実施した。

計算の結果、平均原子磁気モーメントを $0.4 \mu_B/\text{atom}$ 、密度を 5.63 g/cm^3 に設定した時に、 sp^3 量が 72.1% の系を達成できることを見出した。 sp^3 量を考慮すると、この系は Q-carbon と見なしてよい。また、各原子サイトにおける局所磁気モーメントを調べた結果、この系の総磁気モーメントは主に sp^2 混成状態にある炭素原子に由来することが分かった。加えて、配位数の異なる炭素原子の空間分布の解析から、この系内の sp^2 原子には主に 2 種類の形態があることが判明した。これらの sp^2 原子上に存在する孤立電子が強磁性の起源になっていると考えられる。

参考文献

- [1] J. Narayan *et al.*, *Apl. Mater.* **3**, 100702 (2015). [2] J. Narayan *et al.*, *J. Appl. Phys.* **118**, 215303 (2015). [3] Y. Sakai *et al.*, *Phys. Rev. Mater.* **2**, 074403 (2018). [4] B. Thakur *et al.*, *Diam. Relat. Mater.* **121**, 108725 (2022). [5] R. Sachan *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 1330 (2020). [6] T.D. Kühne *et al.*, *J. Chem. Phys.* **152**, 194103 (2020).

光電子制御プラズマで成膜したダイヤモンドライクカーボン膜の応力

Stress of Diamond-like Carbon Films Synthesized by Photoemission-assisted Plasma

有明高専¹, 九大², [○](B2)出村 翼¹, (B4)福田 旺土¹, (D1)小野 晋次郎²,

(M1)恵利 真人², 古閑 一憲², 鷹林 将¹

NIT, Ariake College¹, Kyushu Univ.², [○]Tsubasa Demura¹, Akito Fukuda¹, Shinjiro Ono²,

Manato Eri², Kazunori Koga², Susumu Takabayashi^{1*}

*E-mail: stak@ariake-nct.ac.jp

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)は、 sp^2 炭素、 sp^3 炭素、および水素で構成されるアモルファス材料である。その低摩擦性、平坦性、化学不活性、さらには生体親和性などの特長から、機械工具へのコーティング膜のみならず、ステントやインプラントなどの生体内医療材料へのコーティング膜へも幅広く適用範囲を広げている。このようなコーティング用途における開発課題の一つに、DLC 膜が基材にもたらす応力がある。応力は、膜の基材との密着性や剥離などに対して影響をもたらすため、その制御が望まれている。我々はこれまで、独自の光電子制御プラズマ CVD (PA-PECVD)法を用いて DLC 膜を成膜してきた。PA-PECVD は、放電開始トリガーの初期電子に豊富な光電子を用いていることが特長である。放電は紫外光照射部位に限定されて発生するため、放電電圧と電流密度を精密に評価できる。今回我々は、定電流制御によりその放電形態を光電子制御タウンゼント放電(PATD)から同グロー(PAGD)へと段階的に変化させていくことで、放電形態の膜応力への影響を調べた。

Figure に、Si 基板上に設定定電流を変えて成膜した DLC 膜の触針段差計による表面プロファイルを示す。電流値の小さい Figure (a)と(b)では、上向きの圧縮応力が観測された。ところが Figure (c)で設定電流を $150 \mu\text{A}/\phi 8 \text{ mm}$ に上げると、下向きの引張応力に変化し、Figure (d)に示す $200 \mu\text{A}/\phi 8 \text{ mm}$ にさらに上げてその傾向は続いた。これら電流値は PATDとPAGDの境界領域に位置しているため、放電形態の変化が応力に大きく影響していることが示唆される。当日は同試料のラマンスペクトル解析も踏まえて、これら DLC 膜の化学構造変化と応力との関係を議論していく。

謝辞: 本研究は、大澤科学技術振興財団による助成(2023年度 No. 19)を受けて実施した。

参考文献: 鷹林, 高桑, 炭素 **293**, 80-91 (2020).; G. C. A. M. Janssen et al., Thin Solid Films **517**, 1858 (2009).

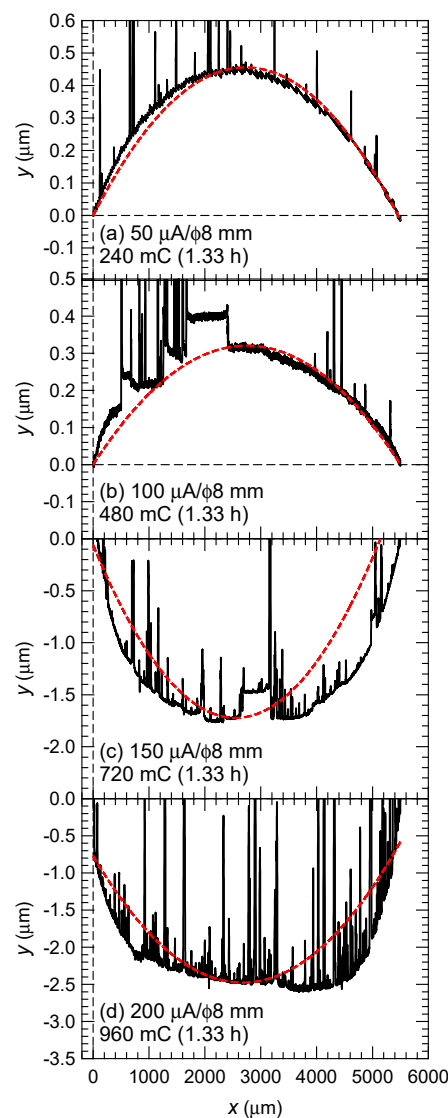


Figure. Surface profiles by a stylus profiler of DLC/Si films synthesized under constant current regulations (bold lines) and their fitting curves (broken lines). The regulation currents are (a) 50, (b) 100, (c) 150, and (d) 200 $\mu\text{A}/\phi 8 \text{ mm}$.

高水素希釈中圧プラズマ CVD により作製した DLC 膜における アニール処理の影響

Effect of annealing treatment on DLC film formed by
intermediate-pressure plasma CVD with high hydrogen dilution

阪大院工, °織田悠雅, 上野瑞樹, 垣内弘章, 大参宏昌

Osaka Univ., °Oda Yuga, Mizuki Ueno, Hiroaki Kakiuchi, Hiromasa Ohmi

E-mail: oda@ms.prec.eng.osaka-u.ac.jp / ohmi@prec.eng.osaka-u.ac.jp

1. 結 言

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜は、構造や添加元素により、硬度、電気抵抗率、光透過率等を制御できるため、広い分野への応用が期待されている。これまでに我々は中圧域のプラズマ CVD を用い、高い原料 CH_4 ガス分圧下においても高水素希釈化することで、DLC 膜の高速形成が可能なことを報告してきた[1]。中圧域の高水素希釈プラズマ CVD で形成された DLC 膜では、膜中水素が多量に存在すると考えられる。そこで、アニール処理が膜質に及ぼす影響を調べた。

2. 実験方法

図 1 に成膜装置の概略図を示す。成膜基板には種々の評価のため Si(001)基板を使用し、水冷ステージ上に設置した。チャンバー内を真空排気後、 CH_4 、 H_2 および He からなるプロセスガスを、圧力 100 Torr となるよう、チャンバー内へ導入した。その後、150 MHz の超高周波電力(VHF)を電極に供給し、成膜基板と電極間の約 1 mm の放電ギャップにプラズマを生成した。VHF 電力は、基板のプラズマ加熱を抑制するため、パルス変調(周波数: 2 kHz、デューティー比: 0.2)し、成膜時間は 5 分とした。得られた DLC 膜に対し種々の温度でアニール処理を行い、昇温時の脱ガス分析ならびに測定前後の膜質をラマン分光法によって評価した。

3. 結果及び考察

図 2 に、 $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 4:96$ のガス混合比で形成した膜の 900°C でのアニール処理前後のラマンスペクトルを示す。アニール前の試料では、高水素希釈での成膜によって 1580 cm^{-1} 付近の G ピークと 1360 cm^{-1} 付近の D ピークが重畳して表れており、4 Torr の CH_4 分圧で形成した膜が DLC 膜であることが分かる。一方、アニール後は G ピークと D ピークの半値幅が小さくなり、膜のグラファイト化が示唆された。また、アニール前のラマンスペクトルに見られる右上がりのベースライン成分も低減され、アニール後はほぼ平坦となっている。この結果から、アニールにより水素脱離が進むとともに、粒径の小さなグラファイトが多く形成されたことが示唆される。

4. 結 言

高水素希釈 CH_4 ガス雰囲気にて中圧域のプラズマ CVD 法によって形成された DLC 膜のポストアニール処理の効果を調査した。 900°C のアニールにより、水素脱離が促進され、膜中グラファイト成分の増大が見られた。当日は、アニール温度依存性について議論する。

参考文献

[1] 上野 他, 応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, **70** (2023) 17a-A205-6.

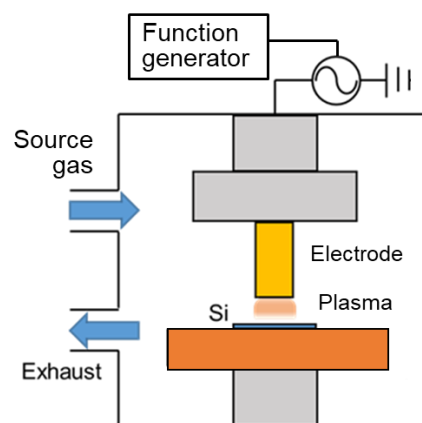


Fig. 1 Schematic illustration of the equipment.

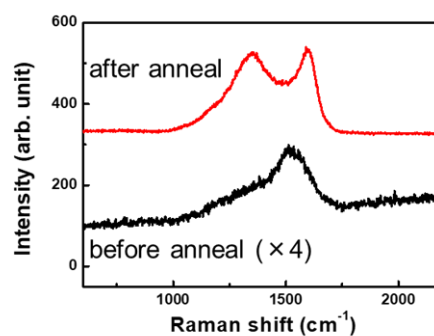


Fig. 2 Raman spectra of the films.

6 薄膜・表面 | 一般セッション(口頭講演): 6.2 カーボン系薄膜

[19p-B3-1~22] 6.2 カーボン系薄膜

[19p-B3-1]

真空アーク蒸着装置による水素フリーDLC成膜におけるインターバル冷却の効果

○渡辺 聖也¹、佐野 絃貴¹、大根田 みらの¹、滝川 浩史¹、杉田 博昭²、服部 貴大²、儀間 弘樹² (1.豊橋技科大、2.オーエスジー (株))

[19p-B3-2]

水素フリー硬質DLC膜の高速成膜フィルタードアーク蒸着装置における放電維持

○佐野 絃貴¹、渡辺 聖也¹、大根田 みらの¹、滝川 浩史¹、杉田 博昭²、服部 貴大²、儀間 弘樹² (1.豊橋技科大、2.オーエスジー (株))

[19p-B3-3]

大電力パルスマグネトロンスパッタリングを用いたDLC成膜における希ガスの効果

○松本 詩郎¹、小田 昭紀²、針谷 達³、上坂 裕之³、太田 貴之¹ (1.名城大理工、2.千葉工大、3.岐阜大工)

[19p-B3-4]

炭素性産業廃棄物粉末のスパッタリングによる水素フリーDLC合成

○山口 智大¹、上坂 裕之¹、針谷 達¹、諏訪 裕吾² (1.岐阜大学、2.エムエス製作所)

[19p-B3-5]

レーザ接合による水素化アモルファス炭素膜の構造変化

○長谷 嘉琉¹、Tunmee Sarayut²、青野 祐子¹、Rittihong Ukit²、平田 祐樹¹、大竹 尚登¹、赤坂 大樹¹ (1.東工大、2.タイ放射光研究所)

[19p-B3-6]

放電電極近傍への局所ガス投入による円筒部品外面への超高速DLC成膜

○永井 健登¹、針谷 達¹、伊藤 暁彦^{1,2}、上坂 裕之¹ (1.岐阜大、2.アールシーロゴ)

[19p-B3-7]

リモートプラズマCVD法による単結晶ダイヤモンド成長

○嶋岡 毅紘¹、新田 魁洲¹、山田 英明¹、坪内 信輝¹、茶谷原 昭義¹、空野 由明¹ (1.産総研)

[19p-B3-8]

単結晶ダイヤモンド成長表面のin-situ顕微観察

○新田 魁洲¹、嶋岡 毅紘¹、山田 英明¹、坪内 信輝¹、茶谷原 昭義¹、空野 由明¹ (1.産総研)

[19p-B3-9]

タングステン原子添加ダイヤモンドエピタキシャル薄膜の応力分布

○大曲 新矢¹、蔭浦 泰資¹、大谷 亮太¹ (1.産総研センシング)

[19p-B3-10]

熱フィラメントCVD法による超高濃度($>10^{22} \text{ cm}^{-3}$)ボロンドープダイヤモンド膜の実現○大谷 亮太¹、蔭浦 泰資¹、大曲 新矢¹ (1.産総研)

[19p-B3-11]

ダイヤモンドへの高濃度Bイオン注入による低抵抗ドープ層形成における注入時基板温度依存性

○(M1)今村 海哉¹、関 裕平¹、星野 靖¹ (1.神奈川大理)

[19p-B3-12]

高濃度P⁺イオン注入によるn型ダイヤモンド半導体形成に向けた研究

○関 裕平¹、今村 海哉¹、星野 靖¹ (1.神奈川大理)

[19p-B3-13]

ダイヤモンド薄膜中のBeの拡散に対する表層状態の影響の評価

○三宅 泰斗¹、奥野 広樹¹、渡邊 幸志^{1,2} (1.理研仁科センター、2.産総研)

[19p-B3-14]

Niナノ粒子を用いた原子的平坦ダイヤモンド上1次元ナノピット生成

○林 寛^{1,2}、小林 和樹¹、片山 まどか¹、金子 雄飛¹、市川 公善²、吉川 太郎^{2,3}、松本 翼^{1,2}、猪熊 孝夫¹、山崎 聡²、徳田 規夫^{1,2} (1.金沢大、2.金大ナノマリ、3.(株)ダイセル)

[19p-B3-15]

二峰性粒度分布を持つダイヤモンド粒子を用いた高充填伝熱シートの熱伝導率に電界整列が与える影響

○久保田 吉彦¹、市来 宗一郎¹、稲葉 優文¹、中野 道彦¹、末廣 純也¹ (1.九州大)

[19p-B3-16]

微小浮遊電位電極を用いた蛍光ナノダイヤモンド粒子の均質な誘電泳動集積

○浅野 尚紀¹、稲葉 優文¹、中野 道彦¹、末廣 純也¹ (1.九州大学)

[19p-B3-17]

ホウ素ドーパダイヤモンド電気化学電極を用いた高圧水中におけるCO₂検出

○井口 誠大¹、稲葉 優文¹、大曲 新矢²、中野 道彦¹、末廣 純也¹ (1.九州大、2.産総研)

[19p-B3-18]

Effect of Oxygen Terminal Surface Adsorption Layer on Energy Dissipation in Single-Crystal Diamond MEMS

○Keyun Gu^{1,2}, Zilong Zhang³, Wen Zhao¹, Guo Chen¹, Jian Huang², Satoshi Koizumi¹, Yasuo Koide¹, Meiyong Liao¹ (1.National Institute for Materials Science, 2.Shanghai University, 3.Tohoko University)

[19p-B3-19]

原子的に平坦なAl₂O₃/ダイヤモンド(111) 界面を持つp型反転層MOSFETの作製

○小林 和樹¹、佐藤 解¹、加藤 宙光²、小倉 政彦²、牧野 俊晴²、松本 翼¹、市川 公善¹、林 寛¹、猪熊 孝夫¹、山崎 聡¹、Christoph Nebel^{1,3}、徳田 規夫¹ (1.金沢大、2.産総研、3.Diacara)

[19p-B3-20]

走査型非線形誘電率顕微鏡によるAl₂O₃/OHダイヤモンド(111)の局所DLTS/CV特性同時測定

○山末 耕平¹、松本 翼²、徳田 規夫²、長 康雄³ (1.東北大通研、2.金沢大ナノマリ研、3.東北大NICHe)

[19p-B3-21]

Al₂O₃/ダイヤモンドヘテロ接合の結合エネルギーの校正と界面バンドベンディングの解明

○劉 江偉¹、寺地 徳之¹、達 博¹、小出 康夫¹ (1.物材機構)

[19p-B3-22]

SiO₂/Al₂O₃多層膜を用いたダイヤモンドMOS構造の作成

○中川 龍一¹、斎藤 泰地¹、松本 翼²、徳田 規夫²、川江 健¹ (1.金沢大理工、2.金沢大ナノマリ研)

真空アーク蒸着装置による水素フリーDLC 成膜における インターバル冷却の効果

Effect of Interval Cooling on Hydrogen-Free DLC Film during its Preparation by Vacuum Arc Deposition

豊橋技科大¹, オーエスジー (株)²

○渡辺 聖也¹, 佐野 絃貴¹, 大根田 みらの¹, 滝川 浩史¹,

杉田 博昭², 服部 貴大², 儀間 弘樹²

Toyohashi Univ. Technol.¹, OSG Co., Ltd.²

○Seiya Watanabe¹, Genki Sano¹, Mirano Oneda¹, Hirofumi Takikawa¹,

Hiroaki Sugita², Takahiro Hattori², Hiroki Gima²

E-mail: watanabe.seiya.rd@tut.jp

1. はじめに

DLC のうち, tetrahedral amorphous carbon (ta-C) 膜は, 耐凝着性, 高熱安定性, 高硬度などの特性から, 切削工具, 摺動部品などの保護膜として広く用いられている。工業生産上, ta-C 膜成膜には主に真空アーク蒸着 (VAD) 法が用いられる。工具向けには高い生産性が求められることから, 我々は, 現在, ドロップレットフリーにはできないが, 高速成膜を可能にする装置の開発を進めている。プラズマの効率的な輸送を実現することができるコイル陽極を用いたフィルタードアーク蒸着装置である¹⁾。

しかしながら, 同装置の高効率プラズマ輸送仕様ゆえに, 基板温度上昇リスクも伴うという問題が生じた。基板温度が高い場合, 生成膜は ta-C でなく, amorphous carbon (a-C) 膜となり, 硬さが減少してしまう²⁾。これを避けるためには, 成膜時の基板温度が高くないようにする必要がある。そこで, 本実験では高い成膜プロセス中に一定間隔で冷却期間を設けるプロセスをテストした。

2. 実験方法

成膜条件は次の通りとした。陰極: 黒鉛, ベース圧力: 2.0×10^{-3} Pa, アーク電流: 30 A, ガス導入: なし, 基板バイアス: -80 V, ワークテーブル直径: 約 1445 mm, 同回転: 1 rpm, コイル陽極の巻き数 10.5 巻き, 基板: WC-Co (12.7 mm 角)。実験パラメータは Table 1 に示す通り, 実質の総放電 (成膜) 時間と冷却インターバルとした。冷却は 1 min の放電に対し 5 min の自然冷却とした。作製した膜の膜質分析にはラマン分光法を用いた。

2. 実験結果と考察

Fig. 1 に, 各条件で形成した膜のラマン分光スペクトルを示す。成膜時間 20 min の場合 (#S1, #S2), インターバル冷却の有無に関わらず, I_D/I_G は 0.2 程度であり, ta-C に近い膜であることがわかった。このことは, 20 min の連続放電成膜では, 基板温度は a-C になるほどに

Table 1. Experimental conditions.

Test pattern name	Discharge time (min)	Interval cooling
#S1	20	None
#S2	20	5 min
#L3	45	None
#L4	40	5 min

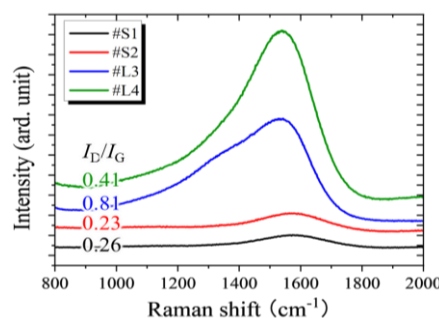


Fig. 1. Raman spectra of ta-C deposition on WC substrates.

は高くならなかったことを示唆していると考えられる。一方, 45 min 連続放電成膜 (#L3) の場合, I_D/I_G は 0.8 と高く, 膜が a-C となることがわかった。これに対し, インターバル冷却を行った場合 (#L4), I_D/I_G は 0.4 程度となり, 連続放電成膜の場合より, a-C 化が抑制できることがわかった。

以上の結果から, ta-C 膜を高速で作製するためには, 成膜プロセス中に基板および膜の温度が高くないように冷却しなければならないことがわかった。

謝辞 本研究の一部は, 科学研究費補助金 (課題番号: 22H01470) の助成を受けて行われた。本研究では, 豊橋技術科学大学教育研究基盤センター機器の装置を利用した。

参考文献

- 1) S. Watanabe, et al.: DPS2023 (Proceedings Of 44th International Symposium Dry Process), P-39, 121-122, Nagoya, 2023.
- 2) H. Tanoue et al.: IEEE Trans. Plasma Sci. **35** (2007) 1014.

水素フリー硬質 DLC 膜の高速成膜フィルタードアーク蒸着装置 における放電維持

Discharge Sustaining in High-Rate Filtered Arc Deposition for Coating of Hydrogen-Free Hard DLC Film

豊橋技科大¹, オーエスジー (株)²

○佐野 絃貴¹, 渡辺 聖也¹, 大根田 みらの¹, 滝川 浩史¹,

杉田 博昭², 服部 貴大², 儀間 弘樹²

Toyohashi Univ. Technol.¹, OSG Co., Ltd.²

○Genki Sano, Seiya Watanabe¹, Mirano Oneda¹, Hirofumi Takikawa¹,

Hiroaki Sugita², Takahiro Hattori², Hiroki Gima²

E-mail: sano.genki.fb@tut.jp

1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) のうち, tetrahedral amorphous Carbon (ta-C) 膜はアルミニウム系材料のドライ切削用工具の保護膜などに利用されている。ta-C 膜の成膜には真空アーク蒸着 (VAD: Vacuum Arc Deposition) 法が用いられているが, VAD 法では陰極点から大量のドロップレットが副次的に放出するという問題がある。我々は高速成膜を実現する新 VAD システムとして, 自己磁界を発生するコイル状陽極を用いてプラズマの輸送を効率化した直線型フィルタードアーク蒸着装置, 高速 FAD (High-Rate Filtered Arc Deposition: HR-FAD) の開発を進めている¹⁾。

ここで, 開発した装置において黒鉛陰極の真空アーク放電の場合, プロセス中に自己消弧が頻発し, 総プロセス時間が増加してしまうという問題が生じた。この原因を次のように推測した。コイル状陽極によって発生する磁界によって真空アークプラズマはビーム状に収束して基板へ輸送される。プラズマが収束されると, 放電電流を担うプラズマが陽極から離れ, アーク抵抗が増す。結果として, アーク電圧が増加し²⁾, アークが不安定になる。この考えに基づき, 本研究では陽極開口を縮小することで, アークの持続性改善を試みた。

2. 実験方法

成膜条件は次の通りとした。陰極: 黒鉛, ベース圧力: 2.0×10^{-3} Pa, アーク電流: 30 A, ガス導入: なし, 加熱: なし, 基板バイアス: -80 V。陰極周りの磁界形成には, 陰極後方永久磁石および陰極部外周電磁石を用いた。成膜も同時に行うことにし, 1 分間放電の後, 1 分間放電停止 (基板自然冷却) を一定回数 (20 回) 繰り返すことにした。

3. 実験結果と考察

Fig.1 に平均アーク電圧を示す。陽極開口が小さくなるにつれ, アーク電圧は減少することがわかった。Fig.2 に自己消弧回数を示す。これは, 1 min × 20 回の成膜における消弧回数を 20 min で除したものである。自己消弧回数は陽

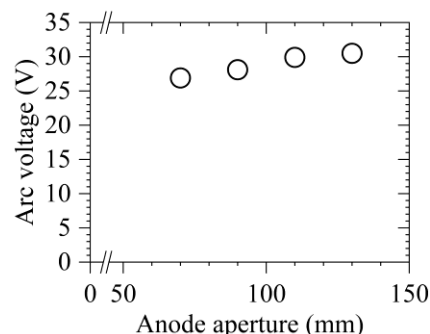


Fig.1. Arc voltage as a function of anode aperture.

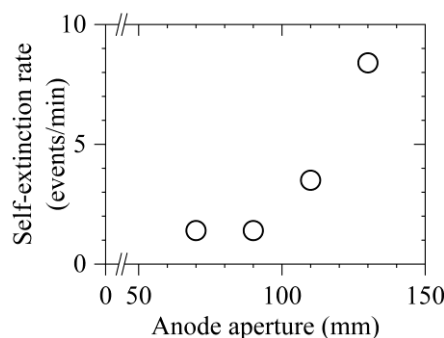


Fig.2. Self-extinction rate as a function of anode aperture.

極開口が小さくなるほど減少し, 開口 90 mm 以下では自己消弧回数は極めて少なくなることがわかった。これは, 放電電流の輸送を担っているプラズマビームの有効径が 90 mm 程度であるからであると解釈できる。なお, 実用上はこの程度の自己消弧回数は許容範囲である。

謝辞 本研究の一部は, 科学研究費補助金 (課題番号: 22H01470) の助成を受けて行われた。本研究では, 豊橋技術科学大学教育研究基盤センター機器の装置を利用した。

参考文献

- 1) S. Watanabe, et al.: DPS2023 (Proceedings of 44th International Symposium Dry Process), P-39, 121-122, Nagoya, 2023.
- 2) H. Jian, et al.: Surf. Coat. Technol. **365**, 227 (2019).

大電力パルスマグネトロンスパッタリングを用いた DLC 成膜における希ガスの効果

Effect of noble gas on DLC deposition using high-power impulse magnetron sputtering

名城大理工¹, 千葉工大², 岐阜大工³

○(M2) 松本 詩郎¹, 小田 昭紀², 針谷 達³, 上坂 裕之³, 太田 貴之¹

Meijo Univ.¹, Chiba Inst. Technol.², Gifu Univ.³

°Shiro Matsumoto¹, Akinori Oda², Toru Harigai³, Hiroyuki Kousaka³, Takayuki Ohta¹

E-mail: 233427033@ccmailg.meijo-u.ac.jp

1. はじめに

大電力パルスマグネトロンスパッタリング(HiPIMS)は、高いイオン化率を有し、ドロップレットの少ないスパッタ法である。我々は、HiPIMS を用いて基板バイアスなしで硬度約 25GPa の DLC が得られることを報告してきた[1][2]。高硬度 DLC を実現するためには、炭素イオンのフラックスとエネルギーの制御が重要となる。これまで、Ar ガスより電離電圧の高い Ne ガスを用いることで、DLC 膜の硬度が向上すると報告されており[3]、DLC の高硬度化を実現する方法として希ガスに着目した。Xe は電離電圧 12.1eV で Ar より低く、質量数が 132 と Ar より大きい。これにより、Xe⁺のボンバード効果により DLC 膜密度の増加が期待できる。

本研究では、HiPIMS を用いた DLC 成膜において希ガスの効果に着目した。Ar ガスと Xe ガスの流量比を変化させて、カーボンイオン (C⁺) と希ガスイオン(Ar⁺, Xe⁺)のフラックスとエネルギーを測定し、プラズマ診断を行った。

2. 実験方法

C ターゲットにパルス幅 40μs、周波数 600Hz の負電圧パルスを印加させた。総ガス流量を 10sccm、チャンバー内圧力を 2.0Pa とした。エネルギー分解質量分析装置のオリフィスは C ターゲットに対向させて設置し、その距離は 80mm とした。Ar ガスと Xe ガスの流量比を変化させて、C⁺, Ar⁺, Xe⁺のエネルギー分布を計測した。このとき、印加電圧を調整することにより瞬時電力密度を 1.0kW/cm²一定とした。

3. 結果と考察

Fig. 1 に C⁺, Fig. 2(a)に Ar⁺, Fig. 2(b)に Xe⁺のエネルギーの分布を示す。Fig. 1 より、Xe ガス流量比を増加させて 20%以上になると C⁺のフラックスは 1 桁以上減少した。また、Xe ガス流量比の増加により、Ar⁺フラックスが減少し、ピークエネルギーも約 6eV から 1eV に小さくなった。Xe⁺フラックスは、Xe ガス流量比 20%のときに最も大きく、Xe ガ

ス流量比の増加にもかかわらず Xe⁺フラックスが減少した。Xe⁺の主な生成反応として、Xe 原子の Ar や Ar⁺との電荷交換電離やペニング電離が考えられる。Xe ガス流量比が増加すると、プラズマ中の Ar 及び Ar⁺が減少したため、Xe⁺の生成が減少したと考えられる。

4. 参考文献

- [1] K. Iga et al., Thin Solid Films, 672 (2019) 104.
- [2] T. Ohta et al., Jpn. J. Appl. Phys., 62 (2023) SL1019.
- [3] A. Aijaz et al., Diam. Inst. Met. Mater., 80 (2016) 280.

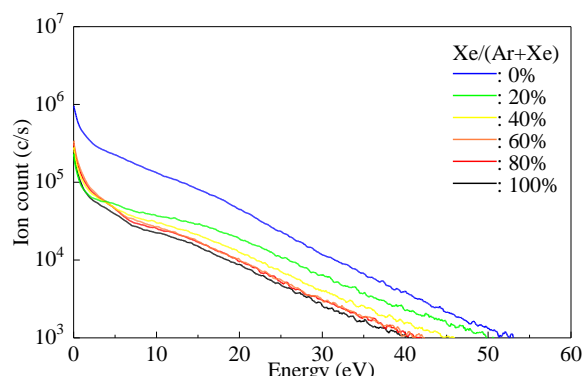


Fig. 1 Time-integrated energy distribution of C⁺ for various Xe gas flow rate ratio.

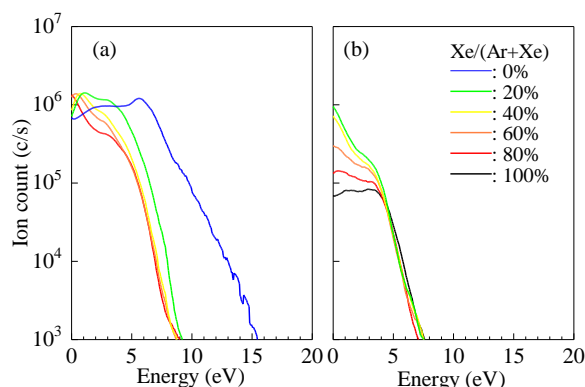


Fig. 2 Time-integrated energy distribution of (a)Ar⁺, (b)Xe⁺ for various Xe gas flow rate ratio.

炭素性産業廃棄物粉末のスパッタリングによる水素フリーDLC 合成

Hydrogen free DLC synthesis by sputtering of carbonaceous industrial waste powder

岐阜大学¹, エムエス製作所²

○山口智大¹, 上坂裕之¹, 針谷達¹, 諏訪裕吾²

Gifu Univ.¹, MS Manufacturing Department Co., Ltd.²

○Tomohiro Yamaguchi¹, Kosaka Hiroyuki¹, Harigai Toru¹, Suwa Yugo²

E-mail: yamaguchi.tomohiro.a0@s.gifu-u.ac.jp

1. 緒言

非晶質炭素膜である DLC (Diamond – Like Carbon) 膜は優れたしゅう動特性をもち、機械の摺動部や工具の表面保護膜として利用されている。DLC 成膜手法のうちの一つである、マグネトロンスパッタリングは主として、水素を含まない a-C (amorphous-Carbon) の成膜に用いられる。一般にターゲット材として使用される高純度グラファイトは高価である。

そこで我々は、原料コスト削減及び資源循環への貢献を目標に、高純度グラファイトに替えて、炭素性産業廃棄物の粉末をターゲットとして DLC 成膜を行った (Fig.1)。

2. 実験方法

成膜装置の概略図を Fig.2 に示す。マグネトロンスパッタ源に 2 インチのターゲットを設置し、スパッタ源から鉛直方向 55 mm の位置に成膜基板(シリコンウエハ)を設置して成膜を行う。ターゲットは高純度グラファイトもしくは Fig.1 (b) に示す炭素粉とした。0.5 Pa の Ar 雰囲気下で、13.56 MHz の RF 電力を 85 W 投入して放電を行い、グラファイトターゲットで 30 分、炭素粉ターゲットで 60 分間成膜した。

3. 結果と考察

異なる 2 種のターゲットから得た DLC 膜のラマンスペクトルを Fig.3 に示す。スペクトル解析の結果、グラファイトおよび炭素粉より得た DLC の ID/IG 比はそれぞれ 0.87, 1.01 であった。文献 1 によると、どちらの膜も約 10% 程度の sp^3 結合比であることが推定された。このことから、2 種のターゲットの違いに関わらず、a-C 構造の類似した DLC 膜が得られたと考えられる。グラファイトおよび炭素粉より得た DLC の膜厚は、それぞれ約 50 nm, 約 100 nm であった。2 種のターゲットの違いに関わらず、成膜レートも同程度であることが示唆された。

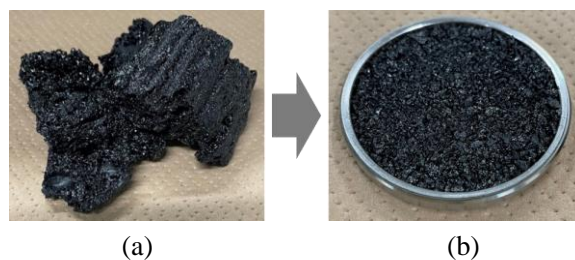


Fig.1 Photographs of (a) carbonaceous industrial waste and (b) carbon powder target

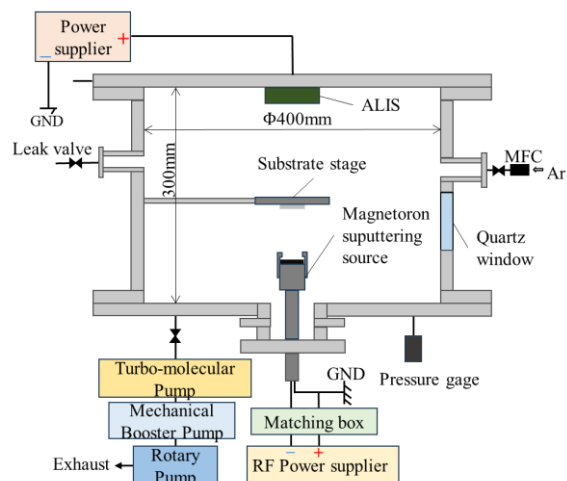


Fig.2 Schematic of coating device.

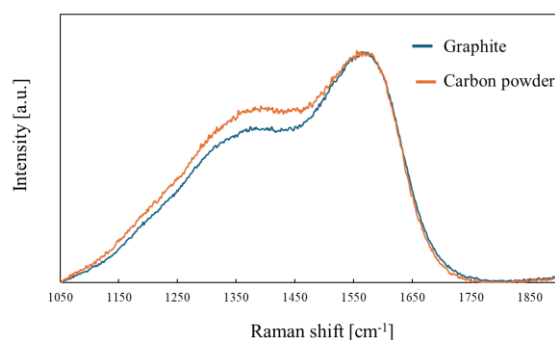


Fig.3 Raman spectra measured for DLCs deposited

参考文献

1) A. C. Ferrari, *et al*: physical review B (2000)

レーザ接合による水素化アモルファス炭素膜の構造変化

Structural change of hydrogenated amorphous carbon films by laser joining

○長谷 嘉琉¹, Tunmee Sarayut², 青野 祐子¹, Rittihong Ukit², 平田 祐樹¹, 大竹 尚登¹, 赤坂 大樹¹

1 東京工業大学, 2 タイ放射光研究所

○Karyu Hase¹, Sarayut Tunmee², Yuko Aono¹, Ukit Rittihong², Yuki Hirata¹, Naoto Ohtake¹,

Hiroki Akasaka¹

¹Tokyo Institute of Technology, ²Synchrotron Light Research Institute, Thailand

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

1. 緒言

Si(100)と#7059 ガラス上に C_2H_2 から其々作製した水素化アモルファス炭素($a-C:H$)膜同士を接触させ、パルスレーザをガラス側からデフォーカス照射するとガラス側の $a-C:H$ 膜は Si 上の $a-C:H$ 膜と接合され、転写される事が示された^[1]. 本研究は、レーザ接合した $a-C:H$ 膜の構造を評価した.

2. 実験方法

Si(100)および#7059 ガラス上に C_2H_2 (合同アセチレン 98%)からパルスプラズマ化学気相成長(CVD)法により $a-C:H$ 膜を作製した. これらの $a-C:H$ 膜同士が接触するように、試料を重ねて波長 1064 nm の Yb ファイバーパルスレーザ(LP-S: Panasonic)を照射時間 20 μs , 8.4 $\mu J/shot$ でガラス側から照射し、 $a-C:H$ 膜同士を接合した. 接合領域近傍の炭素結合状態をタイ放射光研究所の BL 3.2 Ub で、吸収炭近傍 X 線吸収微細構造(NEXAFS)および X 線電子顕微鏡(X-PEEM)で評価した.

3. 実験結果・考察

接合領域はレーザ照射中心から 25 μm 迄で、60 μm 迄は変質し、その外側にはレーザ照射の影響がなかった. Figure 1 は 284.6(C=C), 289.8(C-C), 304.0(C \equiv C) eV の X 線を照射した際の接合領域近傍の X-PEEM 像である. レーザ照射中心を 0 μm とし、25 μm 間隔で NEXAFS スペクトルを得た. NEXAFS スペクトルの、C-C, C=C, C \equiv C 結合の $1s \rightarrow \sigma^*$ に起因する 289.0 から 330.0 eV の範囲の面積に対する、284.6 eV 付近の C=C 結合の $1s \rightarrow \pi^*$ に起因するピークの面積比を算出し、Fig. 2 に示した. 接合領域では、照射中心から 60 μm より外側の非照射領域に比べ、 sp^2 結合性炭素の増加が示された. これは、レーザの光子エネルギーを吸収した際に $a-C:H$ 膜の炭素結合状態が変化し、 sp^2 結合性炭素が増加したためと考えられる.

4. 結言

レーザによる $a-C:H$ 膜同士の接合では sp^2 結合性炭素が増加することが示された.

[1] 長谷嘉琉 他, 応用物理学会秋季講演会 (2023)

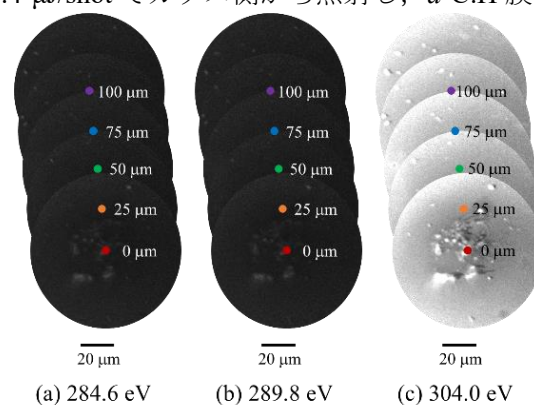


Fig. 1. X-PEEM images of $a-C:H$ films around joined area.

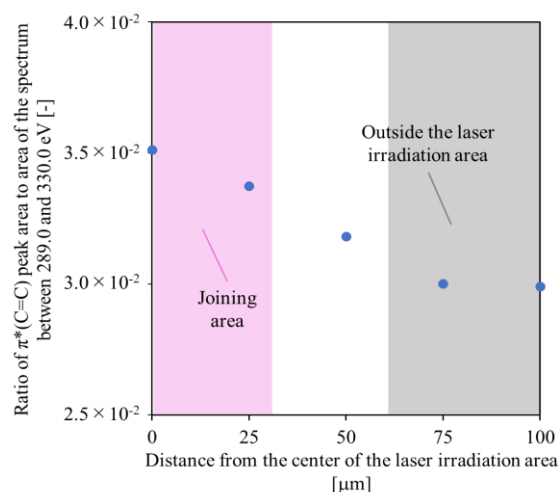


Fig. 2. Ratio of $\pi^*(C=C)$ peak area to area of the spectrum between 289.0 and 330.0 eV around joined $a-C:H$ films.

放電電極近傍への局所ガス投入による 円筒部品外面への超高速 DLC 成膜

Ultra-High-Speed DLC Deposition on the Outer Surface of Cylindrical Parts Using Local Gas Injection near Discharge Electrode

岐阜大¹, アールシーロゴ²

○永井健登¹, 針谷 達¹, 伊藤暁彦^{1,2}, 上坂裕之¹

Gifu Univ¹, RC LOGO²

○Taketo Nagai¹, Toru Harigai¹, Akihiko Ito^{1,2}, Hiroyuki Kousaka¹

E-mail: nagai.taketo.e2@s.gifu-u.ac.jp

1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (Diamond-like carbon: DLC) コーティングの応用拡大にともない, 円筒管のような様々な構造物への成膜が求められている. 我々はこれまでに, DLC 膜を成膜速度 156 $\mu\text{m/h}$ で成膜可能な Microwave-sheath voltage combination plasma (MVP) 法を開発してきた¹⁾. MVP 法ではマイクロ波を試験片近傍のプラズマに集中させることで成膜速度を向上させる. また, 成膜速度の向上に, 導入ガスの吹き付けが有効であることも報告されている²⁾.

本研究では, 円筒外面への DLC 成膜法として, MVP 法を応用し, ガス投入位置等による DLC 成膜速度の違いを調べる.

2. 実験方法

DLC 成膜装置を Fig.1 に示す. 成膜基材には直径 49 mm で長さ 595 mm の Cr でメッキしたマンガン鋼パイプを使用した. パイプ外面へマイクロ波を伝搬させるため, マイクロ波導入石英窓上に金属板を設置した. 金属板は基材と同電位にした. 周波数 2.45 GHz のマイクロ波を 500 Hz (duty 20 %) でパルス変調し, 電力は 1 kW とした. Ar と CH₄ と TMS の混合ガスを真空チャンバーへ導入した. ガスの投入位置は, チャンバー下部 (Without gas nozzle) とマイクロ波導入窓近傍 (With gas nozzle) の 2 箇所と比較した. 成膜プロセス時の圧力は 75 Pa であった. 基材は, 30 rpm の速度で回転させ, 直流電源を用いて -500 V を印加した.

3. 結果と考察

Fig. 2 にマイクロ波導入窓近傍で原料ガスを投入し成膜した際の試験片の写真とその試験片の成膜速度およびチャンバー下部から原料ガスを投入した際の成膜速度をそれぞれ示す. 膜厚測定地点 0 mm において, マイクロ波導入窓近傍に原料ガスを投入した際の成膜速度が 30 $\mu\text{m/h}$ であった. 一方で, チャンバー下部から原料ガスを投入した際の成膜速度は 13 $\mu\text{m/h}$

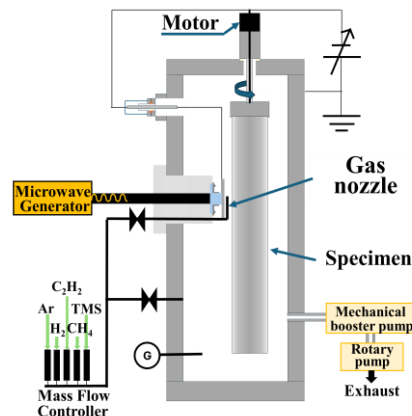


Fig. 1. Schematic diagram of DLC coating apparatus.

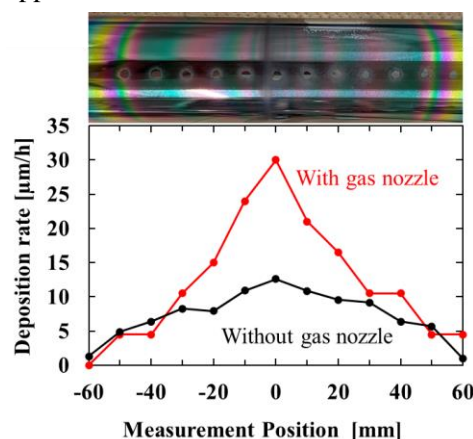


Fig. 2. Deposition rate profiles of DLC films fabricated at different gas injection positions.

であり, 約 2 倍の差がみられた. 成膜速度に差が出た要因は, マイクロ波導入窓近傍にガスを投入したことにより, 局所的に原料ガスのフラックスが上昇し, プラズマによって分解され生成される DLC 前駆体の量が増加したためだと考えられる.

謝辞

本研究の一部は, JAPS 科研費 JP24K07452 の支援を受けて行われた.

参考文献

- 1) H. Kousaka, *et al.*: *Procedia Eng.* **68** (2013) 544.
- 2) T. Harigai, *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* **62** (2023) SL1013.

リモートプラズマ CVD 法による単結晶ダイヤモンド成長

Growth of single-crystal diamond using remote plasma CVD

産総研 ○嶋岡 毅紘, 新田 魁洲, 山田 英明, 坪内 信輝, 茶谷原 昭義, 杵野 由明

AIST¹, °Takehiro Shimaoka, Kaishu Nitta, Hideaki Yamada, Nobuteru Tsubouchi,

Akiyoshi Chayahara, Yoshiaki Mokuno

E-mail: shimaoka.takehiro@aist.go.jp

ダイヤモンドは高い熱伝導率や絶縁破壊強度など物質中最高水準の優れた特性を複数有することからパワーエレクトロニクスや耐環境デバイス用の電子材料として、また、近年はダイヤモンド中の NV センターを活用した量子デバイス用の材料としても応用が期待されている。ダイヤモンドの結晶成長には 2.45 GHz のマイクロ波を利用したプラズマ CVD 装置が広く用いられている。多くの商用装置では、球状プラズマを基板直上に発生させ、ダイヤモンドを成長させる。この構成では、基板端面への電界集中に付随した成長膜厚や表面形態の不均一性、イオンや電子によるマスクの損傷等が起こりやすい。上記の問題を改善する手段の一つとして、基板をプラズマ領域から離れた場所に設置するリモートプラズマ CVD がある。ダイヤモンドにおいては、選択成長に用いられた事例がある。^[1]本研究では、リモートプラズマ CVD による単結晶ダイヤモンドの厚膜成長について報告する。

ダイヤモンドの成長には マイクロ波プラズマ CVD 装置 (AX6500、コーンズテクノロジー社製) を用いた。マイクロ波のカットオフ波長以下の開口部を設けた金属ホルダ内にダイヤモンド基板を配置した後、マイクロ波出力 6 kW、ガス圧力 150 Torr、メタン濃度 4 %、窒素濃度 N/H = 30 ppm、基板温度 1050 度に固定し、CVD 成長を実施した。基板は別途加熱することで放電条件を固定しつつ成長中の温度、開口部ー基板表面距離 D を一定に保った。 $D = 5.5, 7.5, 10$ mm とした 3 種類の試料を作製し、成長速度等を評価した。

図 1 には成長速度の開口部ー基板表面距離 D の依存性を示す。 D の増加に伴い、成長速度は 4 分の 1 に減少した。これはガス温度の低下に伴いダイヤモンドの成長に寄与する炭化水素ラジカルが減少したためと考えられる。 $D = 10$ mm の試料においても、ダイヤモンドは成長し、 1332 cm^{-1} のラマンピークが確認された。発表当日は膜中への窒素の取り込みや、結晶品質などに関して報告を予定している。

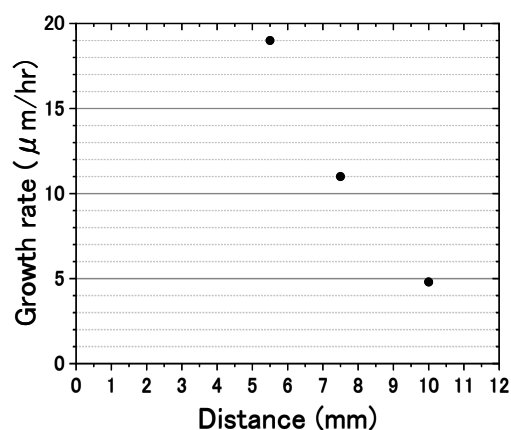


Fig.1 Aperture-substrate distance dependency of growth rate using remote plasma CVD

参考文献

[1] W. Fei et al., Phys. Status Solidi (a) 216, 1900227 (2019).

単結晶ダイヤモンド成長表面の *in-situ* 顕微観察

In-Situ Microscopic Observation of Growth Surface of Single Crystal Diamond

産総研 ○新田魁洲, 嶋岡毅紘, 山田 英明, 坪内 信輝, 茶谷原 昭義, 奎野 由明

AIST, °Kaishu Nitta, Takehiro Shimaoka, Hideaki Yamada, Nobuteru Tsubouchi,

Akiyoshi Chayahara, Yoshiaki Mokuno

E-mail: kaishu.nitta@aist.go.jp

複数の物性値が最高水準のダイヤモンドは、パワー半導体、量子センシング素子をはじめとした多くの科学的・工業的分野で注目されており、高品質かつ大口径の単結晶ダイヤモンド作製技術の確立が求められる。単結晶ダイヤモンドは、高温高压法や化学気相成長(CVD)法によって合成されている。高温高压法では合成結晶の大型化につれて大規模の加圧設備が必要となるため、~10 mm 以上の大口径単結晶の合成においては、技術的・経済的観点から CVD 法が有力と思われる。単結晶ダイヤモンドの CVD 成長においては、他の方位と比較して双晶が発生しにくく、研磨が容易であるため、{100}が最も一般的に用いられる。その際、成長面に{111}配向の粒子を中心としたピラミッド形状の異常成長相の発生が、単結晶成長の長時間維持における課題である。オフ基板へのステップフロー成長による異常核の埋め込みや、微量窒素添加による{111}成長の阻害は異常成長抑制のための効果的なアプローチとして報告されている^[1]。しかしながら、既報のほとんどは結晶成長後の *ex-situ* 観察に基づいており、結晶成長中の表面を実際に観測した例は少ない。そのため、各種プロセス条件が成長面の様態に及ぼす影響の解明、及びその精細な制御は十分とはいえない。そこで本研究では、長焦点レンズを用いた顕微観察システムを構築し、CVD チャンバー内の成長基板のその場(*in-situ*)顕微観察を行った。

実験ではマイクロ波プラズマ CVD 装置(AX6500X、コーンズテクノロジー社製)を用いて、単結晶ダイヤモンド上にホモエピタキシャル成長を行った。基板は{100}から数度以内で傾いた面で研磨されたオフ基板を用いた。様々な基板オフ角、窒素添加率での結晶成長を行い、顕微観察システムによって、成長表面の時間発展を定点観測した。図は典型的な顕微観察像である。成長前は研磨されて平坦なオフ基板であったが、成長開始後 1-3 時間で、異なる傾斜を持つテラスとライザーからなる縞模様が形成された^[2]。発表では、各種プロセス条件が、結晶成長の様態やテラス-ライザー構造の成長速度等に及ぼす影響について報告する予定である。

[1] A. Chayahara *et al.*, *Diam. Relate. Mater.* **13** (2004) 1954.

[2] M. Michael *et al.*, *Phys. Status Solidi A* **211** (2014) 2257.

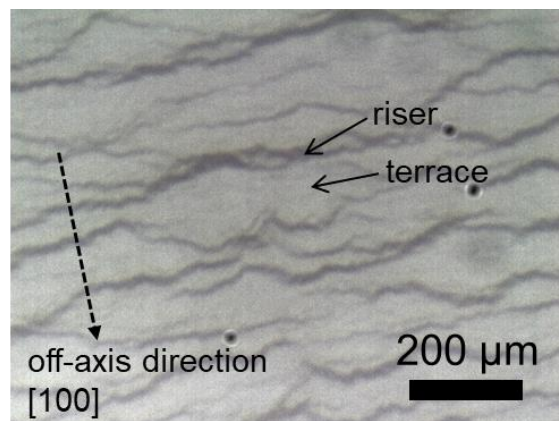


Fig. Typical *in-situ* observation image. The dark spots in the image are dirt on the lens.

タングステン原子添加ダイヤモンドエピタキシャル薄膜の応力分布

Strain distribution in tungsten incorporated diamond epitaxial layers

産総研センシング, ○大曲 新矢、蔭浦 泰資、大谷 亮太

AIST SSRC, S. Ohmagari, T. Kageura, and R. Ohtani

E-mail: shinya.ohmagari@aist.go.jp

大型熱フィラメント CVD 法で合成したダイヤモンド薄膜は、通電加熱したフィラメントワイヤーから供給される金属原子が膜中に混入するが、我々はその現象を積極的に利用した金属援用終端法 (Metal-assisted termination: MAT) を提案した[1]。基板から膜中に伝搬する転位の一部は、金属原子近傍の巨大な歪み空間と相互作用し、その伝搬挙動を大きく変化させている可能性を指摘した。この MAT 法は、特にダイヤモンド電子デバイスの面内均一性向上に劇的な効果をもたらしており、転位密度の異なる複数の基板 (モザイクウェハ、IIb 基板、CVD 基板、ヘテロエピタキシャル基板) 上において、ショットキーバリアダイオードの性能・歩留まり両面で大きな改善を確認している[2]。また 10^{18} cm^{-3} 以上の高濃度な金属原子添加は、結晶面内の歪み構造を大きく変化させており、MAT 層の導入により基板自身が持つ歪みの分布状態を緩和する効果も報告されている[3]。本研究では、単結晶(100)基板上に熱フィラメント CVD 法でエピタキシャル成長膜を形成し、次にマイクロ波プラズマ CVD 法により厚膜の結晶を成長させた、基板/MAT バッファ層/高純度エピ膜から成る 3 層構造の試料を作製し、基板の歪み分布が MAT バッファ層によってどのように変化するかを調べた。ラマンマッピング (ナノフォトン社製 RAMANtouch、波長 785 nm、グレーティング 1200gr/mm) で、 $50 \times 50 \mu\text{m}$ の XY 平面空間を座標 400 nm 間隔で 25,000 点測定した。図 1 に(a) 三層構造、(b) 基板のラマン FWHM 値を示す。ラマンピークは三層構造とすることで先鋭化しており、FWHM の分布は $1.7\text{-}2.7 \text{ cm}^{-1}$ (基板: $2.1\text{-}4.3 \text{ cm}^{-1}$) まで改善し、結晶性の向上が確認された。面内の歪み分布については、基板の歪み分布と比較して大きく異なっており、金属原子添加による歪み緩和効果を示唆する結果が得られた。

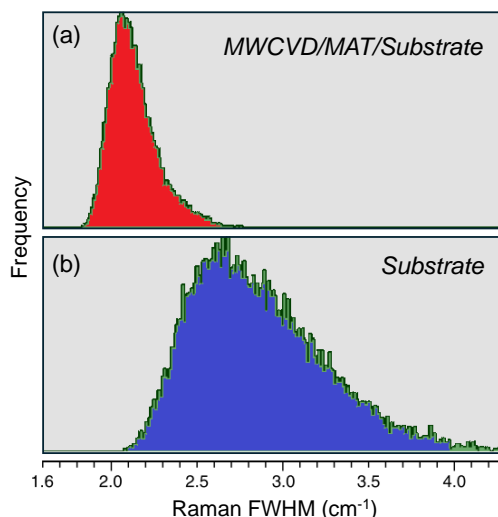


Fig. 1. Raman FWHM histogram distribution of (a) MWCVD/MAT/substrate tri-layered film, and (b) substrate.

参考文献

- [1] S. Ohmagari *et al.*, Phys. Stat. Solidi A 1900498 (2019).
- [2] S. Ohmagari, Func. Diam. **3**, 2259941 (2023).
- [3] K. Tanaka *et al.*, Diam. Relat. Mater. **123**, 108839 (2022).

【謝辞】本研究の一部は、JST 研究成果展開事業研究成果最適展開支援プログラム A-STEP 産学共同 JPMJTR22R2 の支援を受けたものである。

熱フィラメント CVD 法による超高濃度($>10^{22} \text{ cm}^{-3}$)ボロンドープダイヤモンド膜の実現

Growth of ultra-heavily boron-doped diamond by hot-filament CVD

産総研¹ ○大谷 亮太¹, 蔭浦 泰資¹, 大曲 新矢¹AIST¹, °Ryota Ohtani¹, Taisuke Kageura¹, Shinya Ohmagari¹

E-mail: ohtani.ryota@aist.go.jp

【はじめに】ダイヤモンドデバイスの作製プロセスにおいて、低抵抗コンタクト層の役割を担う高濃度ボロンドープダイヤモンド(BDD)膜の形成は、重要な要素技術の一つである。プラズマ CVD 法による BDD 成長では、高濃度ドーピングをねらい原料ガス中の B 濃度($[B/C]_{\text{gas}}$)を 1 % 以上にあげると、ススの発生や過剰な B ラジカルによるエッチングが問題となる^[1,2]。一方、熱フィラメント CVD 法を用いると、 $[B/C]_{\text{gas}}$ が 1 % 以上でも安定した BDD 成長が可能であるが、濃度増加に伴い B 取込み効率は減少し、 $[B/C]_{\text{gas}} = 1.28 \%$ の条件でドーピングレベルは $1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度にとどまっている^[3]。本研究では、熱フィラメント CVD 法によるダイヤモンド(001)表面上の BDD ホモエピタキシャル成長において、超高濃度($>10^{22} \text{ cm}^{-3}$)ドーピングを達成したので報告する。

【実験】大型熱フィラメント CVD 装置を用い、3 mm 角、厚さ 0.3 mm のダイヤモンド単結晶基板(001)表面に BDD 膜を形成した。原料ガスには CH_4 , H_2 , およびトリメチルボロン(TMB)を用い、フィラメントにはタングステンを使用した。成長時のチャンバー内圧力は 15 Torr、 CH_4 および H_2 流量をそれぞれ 60 sccm, 2000 sccm とした。TMB 流量を 0.2-2 sccm の範囲で変化させることで、 $[B/C]_{\text{gas}}$ を 0.3-3% の間で制御した。作製した膜中の B 濃度は、二次イオン質量分析法(SIMS)によって評価した。

【結果】図 1 に $[B/C]_{\text{gas}}$ と膜中 B 濃度の関係を示す。点線は B 取込み効率 100 %、即ち $[B/C]_{\text{gas}}$ がそのままの比で膜中に取込まれた場合の理論曲線である。 $[B/C]_{\text{gas}} = 0.8 \%$ を超えると理論値以上の B が膜に取込まれ、 $[B/C]_{\text{gas}} = 2.3 \%$ 以上で $\sim 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ の超高濃度ドーピングが達成された。詳細な結果と考察は、発表当日に説明する。

(謝辞) 本研究は JST 研究成果展開事業研究成果最適支援プログラム A-STEP 産学共同 JPMJTR22R2 の支援を受けたものである。

【参考文献】

- [1] J. Achard, R. Issaoui, A. Tallaire et. al., Phys. Stat. Sol. (a), **209**, 1651 (2012). [2] A. Fiori, T. Teraji, Diam. Relat. Mater. **76**, 38 (2017). [3] S. Ohmagari, Funct. Diam., **3**, 2259941 (2023).

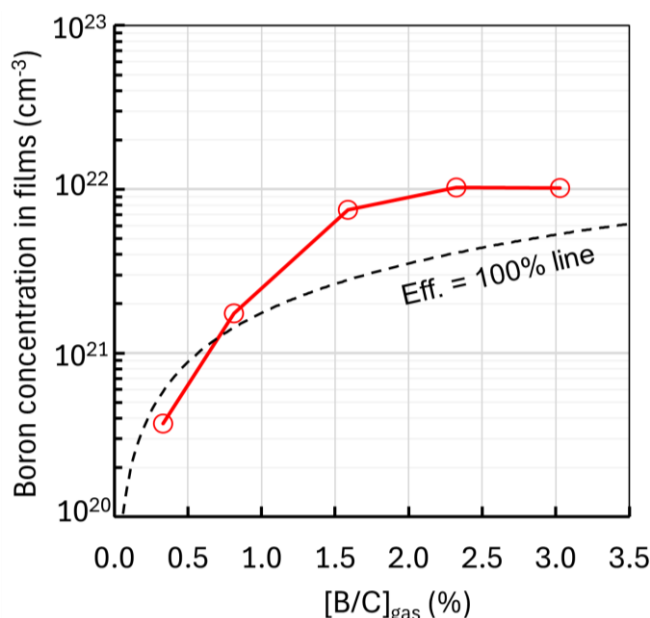


図 1 原料ガス中における B/C 比とダイヤモンド膜中 B 濃度の関係。

ダイヤモンドへの高濃度 B イオン注入による 低抵抗ドーピング層形成における注入時基板温度依存性

Implantation-temperature dependence in the formation of low-resistance doped layer by heavy B implantation into diamond

神奈川大理, °(M1)今村 海哉, (P)関 裕平, 星野 靖

Kanagawa Univ., °Kaiya Imamura, Yuhei Seki, Yasushi Hoshino

E-mail: r202470044ub@jindai.jp

研究背景

ダイヤモンド半導体は、5.5 eVの広いバンドギャップを持ち絶縁破壊電界強度が大きいことから究極のパワー半導体材料として期待されている。また、注入の深さの制御や照射精度が高いイオン注入技術は、半導体デバイス作製に必要な技術である。半導体デバイスの高速化・高性能化のためには、低抵抗のダイヤモンド基板が不可欠である。我々は、これまでに室温で 10^{19} cm^{-3} 以下のBイオンの注入を行い1300°Cでポストアニールをすることで高い置換率のp型ダイヤモンド基板の作製に成功している[1]。

本研究では、特にイオン注入ドーピングで有用とされる 10^{20} cm^{-3} 以上の高濃度Bイオン注入による低抵抗p型ダイヤモンド層形成を目的として、電気特性に与える注入時の基板温度の影響について着目して研究を行った。

実験方法

まず原子層レベルで精密に表面研磨したCVD合成IIa型ダイヤモンド基板を300°Cの H_2SO_4 と HNO_3 の混合液に30分浸した後、80°Cの NH_3 と H_2O_2 の混合液に20分浸し、清浄な基板表面を得た。化学洗浄した基板に対し、~350 nmの深さまで均一なB濃度分布となるように5-200 keVの範囲において8つのエネルギーでBイオンを注入した。各エネルギーにおけるドーズ量は、あらかじめTRIMシミュレーションにより濃度一様になるように決定した。ドーピングは、室温で $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の濃度で行い、 $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ については、基板温度815°Cでも実施した。注入後、ダイヤモンド表面に約100 nmの SiO_2 保護膜を蒸着し、Ar雰囲気下で1300°C、2hのアニール処理を行った。その後、 SiO_2 保護膜を希釈フッ酸で除去し、Ti, Pt, Auの3層からなる電極を基板の4隅に蒸着した。そしてVan der Pauw 法を用いて、比抵抗およびHall効果測定の電気特性評価とRaman測定による結晶性評価を行った。

結果と考察

図に $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ @RT(青)、 $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ @RT(緑)、 $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ @815°C(橙)の各条件でBイオンが注入された試料における比抵抗の温度逆数依存性を示す。 $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ @RTの試料では、抵抗は高いがほぼ全ての温度範囲でp型の電気伝導が得られた。 $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ @RTの試料では、比抵抗が急激に低下し、400°Cから500°Cの範囲でのみp型の電気伝導が得られた。Raman分光の結果では、1332 cm^{-1} のダイヤモンドのピークが確認されなかったことから、表面層は結晶性が損なわれていたと考えられる。

一方、 $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ @815°Cの試料においては、ダイヤモンド表面層の結晶性は十分に保たれており、多くの温度において、p型の電気伝導性が見られた。このことから、基板温度を815°Cに保ちながらBイオンを注入することにより、結晶性を保ったまま 10^{20} cm^{-3} 台以上のイオン注入ドーピングが可能であり、抵抗の低いドーピング層の形成ができることがわかった。

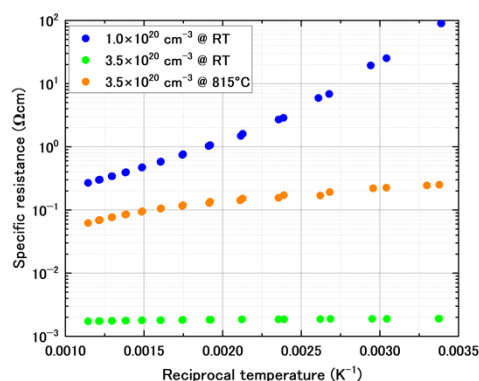


Figure: Sheet resistance for B-doped diamond with various conditions of ion implantation as a function of reciprocal temperature.

[1] Y. Seki, Y. Hoshino, J. Nakata, Appl. Phys. Lett. **115**, 072103 (2019).

高濃度 P⁺イオン注入による n 型ダイヤモンド半導体形成に向けた研究

Fundamental investigation on the fabrication of the n-type semiconducting diamond by heavy P⁺-ion implantation

神奈川大理, °関 裕平, 今村 海哉, 星野 靖

Kanagawa Univ., °Yuhei Seki, Kaiya Imamura, Yasushi Hoshino

E-mail: pt121750pw@kanagawa-u.ac.jp

はじめに

ダイヤモンド半導体はバンドギャップが 5.5 eV のウルトラワイドギャップ半導体であり、高い絶縁破壊電界、電子・正孔移動度、熱伝導率から究極のパワーデバイス半導体材料として期待されている。半導体デバイス作製においてイオン注入法は、狙った領域や深さに正確な濃度で不純物を打ち込むことができるため、広く用いられている。そのため、ダイヤモンド半導体デバイス作製においてもイオン注入法による不純物ドーピングが望まれているが、実用化には至っていない。

ダイヤモンド半導体へのイオン注入では、不純物注入後の結晶回復及び不純物の電氣的活性化が困難であることが問題となっている。特にイオン注入による n 型ダイヤモンド半導体の形成では、明確なドナー不純物の活性化による n 型電気伝導は報告がない。

本研究では、高純度ダイヤモンド基板ヘドナー不純物である P をイオン注入法で高濃度にドーピングすることにより、n 型ダイヤモンド半導体形成を目指している。本講演では、室温で高濃度に P⁺イオンを注入したダイヤモンドの電気特性及び光学特性について報告する。

実験方法

本研究では Orbray 社製ヘテロエピタキシャルダイヤモンド基板(KENZAN Diamond™)を基板として用いた。この基板に対し、表面から一様な P 濃度分布となるように 10–200 keV のエネルギーで P⁺イオンを室温で注入した。注入後 SiO₂ 保護膜を蒸着し、大気圧の Ar 雰囲気下で、1300°C、2 時間のアニール処理を行った。アニール処理後、HF で SiO₂ 保護膜を除去し、H₂SO₄ と HNO₃ の熱混合液及び薄めた NH₃ と H₂O₂ の混合液で基板表面の清浄化を行った。同一の基板に対し、P 濃度が 1×10¹⁹ cm⁻³, 5×10¹⁹ cm⁻³, 1×10²⁰ cm⁻³, 2×10²⁰ cm⁻³ となるように注入とアニール処理を繰り返した。各注入 P 濃度で、Van der Pauw 法によるシート抵抗測定及び Hall 効果測定の電気特性評価と Raman 測定と PL 測定の光学特性評価を行った。電極は Au/Pt/Ti の 3 層構造電極を用いた。

結果と考察

図 1 に P⁺イオン注入前と各濃度で P⁺イオンが注入された試料におけるシート抵抗の温度逆数依存性を示す。P 濃度が 1×10²⁰ cm⁻³ 以下の試料では非常に抵抗が高く電流が全く流れなかった。一方 2×10²⁰ cm⁻³ の試料では、シート抵抗が 1.5×10² Ω/sq. まで急激に低下した。また、シート抵抗の温度依存性がほとんどなくなった。この試料の Hall 効果測定の結果、測定したすべての温度範囲で n 型の電気伝導が得られた。Raman 測定では P 濃度が 1×10²⁰ cm⁻³ 以下の試料では 1332 cm⁻¹ のダイヤモンドの Raman ピークが確認されたが、2×10²⁰ cm⁻³ の試料ではこのピークが完全に消失していた。別のダイヤモンド基板に一度に 1×10²⁰ cm⁻³ の P 濃度でイオン注入し、アニールしたところ、2×10²⁰ cm⁻³ の試料と同様の結果が得られた。結果として、室温で多量の P イオンをダイヤモンドに照射するとポストアニール処理によってグラファイト化が促進され、結晶回復できなくなることがわかった。

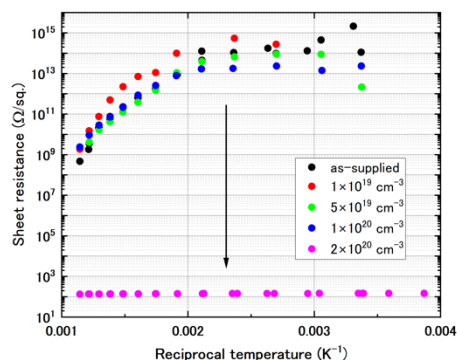


Figure 1 The sheet resistance as a function of reciprocal temperature for P⁺-ion implanted diamonds with various P concentrations.

謝辞: 本研究で用いたダイヤモンド基板は、Orbray 株式会社よりご提供いただいたものを使用いたしました。ここに深謝いたします。本研究の一部は、令和 4 年度科学研究費基盤研究 (C)(課題番号 23K03930)および若手研究 (23K13369)の援助によって実施されました。

ダイヤモンド薄膜中の Be の拡散に対する表層状態の影響の評価

Evaluation of the effect of surface states on Be diffusion in diamond thin films

理研仁科センター¹, 産総研² ○三宅 泰斗¹, 奥野 広樹¹, 渡邊 幸志^{1,2}

RIKEN RNC¹, AIST², [○]Yasuto Miyake¹, Hiroki Okuno¹, Hideyuki Watanabe^{1,2}

E-mail: yasuto.miyake@riken.jp

本研究では、Be の放射性同位体 ⁷Be の安定同位体 ⁷Li への核種変換反応を使用して、⁷Li がドーピングされたダイヤモンドの製作を提案する。これまでの報告では、安定同位体 ⁹Be によるコールドテストとして、Be のダイヤモンド基板表層(~200 nm)へのイオン注入と RTA(Rapid Thermal Annealing)処理による Be の熱拡散を調査してきた[1-3]。

これまでの研究では、イオン注入のドーズ量により Be のプロファイルの移動方向が変化することが確認されている他、調査の過程で、フォーミングガス(Ar-base/H₂ (3.5%))中の RTA 処理において、ダイヤモンド基板の表層がグラファイト化されることが XPS 分析により判明した[2-3]。グラファイト化の程度はわずかながらも、Be の拡散がダイヤモンドの表層の状態に影響されている可能性がある。

そこで、基板表層の影響を除去して Be の熱拡散を評価するため、ダイヤモンド深部までのイオン注入を行い、RTA 処理を試みた。イオン注入はエネルギー160 keV、ドーズ量 6×10^{13} cm⁻²で室温において実施された。RTA の加熱条件は 800°C~1400°Cの間で変化させ、RTA 前後の Be のプロファイルの SIMS 分析や CL 測定を行った。本発表では、表層と深部へのイオン注入結果の比較により、Be の拡散に対する表層の状態の影響を評価することを目的とする。

謝辞

本研究は、キャノン財団第 13 回研究助成「新産業を生む科学技術」の助成を受けたものである。

[1] 三宅泰斗, 奥野広樹, 渡邊幸志, 「核種変換による Li ドープダイヤモンドの製作」, 第 83 回応用物理学会秋季講演会, 22p-A202-16, 仙台, 2022 年 9 月

[2] 三宅泰斗, 奥野広樹, 渡邊幸志, 「核種変換による Li ドープダイヤモンドの製作(3)-エピタキシャル成長薄膜中の Be の熱拡散の調査-」, 第 84 回応用物理学会秋季講演会, 21p-C402-7, 熊本, 2023 年 9 月

[3] 三宅泰斗, 奥野広樹, 渡邊幸志, 「エピタキシャル成長ダイヤモンド薄膜中の Be の拡散係数の推定」, 第 71 回応用物理学会春季講演会, 23a-12E-7, 東京, 2023 年 3 月

Ni ナノ粒子を用いた原子的平坦ダイヤモンド上 1 次元ナノピット生成

Formation of one dimensional nanopit structures on atomically flat surfaces of diamond (111) by nickel nanoparticles

金沢大¹, 金大ナノマリ², (株)ダイセル³, [○]林 寛^{1,2}, 小林 和樹¹, 片山 まどか¹, 金子 雄飛¹, 市川 公善², 吉川 太郎^{2,3}, 松本 翼^{1,2}, 猪熊 孝夫¹, 山崎 聡², 徳田 規夫^{1,2}

Kanazawa Univ.¹, Kanazawa Univ. NanoMari.², Daicel Corp.³, [○]Kan Hayashi^{1,2}, Kazuki Kobayashi¹, Madoka Katayama¹, Yuhi Kaneko¹, Kimiyoshi Ichikawa², Taro Yoshikawa^{2,3}, Tsubasa Matsumoto^{1,2}, Takao Inokuma¹, Satoshi Yamasaki², Norio Tokuda^{1,2}

E-mail: kan-hayashi@se.kanazawa-u.ac.jp

【研究背景】ダイヤモンドは特徴的な材料特性から、量子デバイス^[1]、パワー半導体デバイス^[2]など様々な応用研究が行われている。これらのデバイス応用には微細加工技術が重要となるが、ダイヤモンドは化学的に非常に安定な物質であるため加工が困難である。これに対して、イオン注入法やプラズマによるドライエッチング法などを駆使する事でマイクロ～ナノスケールでの加工技術が発展してきた。しかし、上記の加工技術はダイヤモンドのグラファイト化やダメージを誘発し、作製したデバイス特性に影響を与える事が明らかとなった^[3]。さらなるダイヤモンドデバイスの発展のためには、ダメージフリーなナノエッチング技術の開発が必要である。そこで、ダメージフリープロセスとして近年注目を浴びている Ni の炭素固溶反応を用いたダイヤモンドエッチングに着目した^[4]。しかし、Ni 炭素固溶反応を用いたナノスケールでのエッチングは未達成である。本研究では「Ni によるナノスケールエッチングは可能か？」という疑問を明らかにする事を目的とし、原子的平坦ダイヤモンド(111)表面 (AFS-diamond) 上に Ni ナノ粒子を作製し、その炭素固溶反応によるエッチング挙動の調査を行った。

【実験・結果】メサ構造を持つダイヤモンド (111) 基板をラテラル成長モードにて成長させる事で AFS-diamond を形成した^[5]。AFS-diamond 上に Ni (1 nm)を真空蒸着し、H₂/Ar(4%)雰囲気下でアニールを行うことで、Ni 蒸着膜のナノ粒子化と炭素固溶反応によるエッチングを同時に行った。アニール後、Ni 除去のために熱混酸洗浄を行い、ダイヤモンド表面形態を原子間力顕微鏡 (AFM) により観測した。その結果、Ni ナノ粒子の炭素固溶反応により AFS-diamond 上に 1 次元ナノピットが生成された (Fig. 1)。本発表では、一次元ナノピットの生成メカニズムに関して詳細に議論する。本研究は金沢大学超然プロジェクト、科研費(No. 21K13866, 24K01344) の助成を受けたものである。

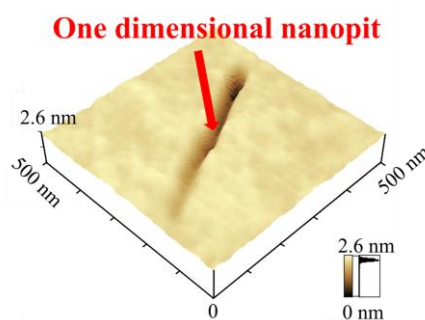


Fig. 1: The AFM 3D image of a one dimensional nanopit

[1] D. D. Awschalom *et al.*, Nat. Photon. **12**, 516(2018). [2] K. Kobayashi *et al.*, Diam. Relat. Mater. **593**, 153340 (2022). [3] Y. Yamazaki *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 60(2007). [4] W. Smirnov *et al.*, Appl. Phys. Lett. **97**, 073117(2010). [5] N. Tokuda *et al.*, Diam. Relat. Mater. **17**, 1051(2008).

二峰性粒度分布を持つダイヤモンド粒子を用いた 高充填伝熱シートの熱伝導率に電界整列が与える影響

Effect of electrical alignment on thermal conductivity of high filler-content heat conduction sheets with diamond particles having bimodal particle size distribution

九州大学,[○]久保田 吉彦, 市来 宗一郎, 稲葉 優文, 中野 道彦, 末廣純也

Kyushu University,[○]Yoshihiko Kubota, Soichiro Ichiki, Masafumi Inaba,

Michihiko Nakano, Junya Suehiro

E-mail: inaba@ees.kyushu-u.ac.jp

近年、電子機器の放熱が重要となっており、成形性に優れる合成樹脂(母材)と高熱伝導性フィラー(充填剤)で構成された伝熱シートが注目されている。我々は、フィラーにダイヤモンド微粒子を用い、電界整列を施した伝熱シートを作製している。伝熱シートのフィラー充填率を増すことで、その熱伝導率は向上するが、我々はこれまで 30 vol% までの比較的低充填率で電界整列の効果を検討してきた^[1]。これは、これまでに用いていた単峰性粒度分布のダイヤモンド粒子では、これ以上充填すると、樹脂の柔軟性が失われる等の問題があったためである。本研究では、二峰性粒度分布を持つダイヤモンド粒子を用いることで、高い充填率を可能にし、その充填率における電界整列の効果を調査した。

試料は PDMS (polydimethylsiloxane) とダイヤモンド微粒子を混合して作製した。PET フィルム上に正方形の穴を有する厚さ 1 mm のシリコンシートを置き、混合した試料を滴下して真空脱泡を行った後、PET フィルムを被せ、平行平板電極に挟んだ。その後、平行平板電極を 1.5 rpm で回転させながら、60 Hz、5 kV_{PP} の交流電圧を印加した。電圧印加開始から 5 分後に電極に埋め込まれたヒーターで加熱し始め、さらに 50 分間電圧印加を継続し、熱硬化した試料を得た。54 vol% 以下では代表粒径 50 μm のダイヤモンド粒子を、54 vol% 以上では代表粒径 50 μm と 5 μm の二種類のダイヤモンドを混合し、二峰性分布とした。このときの混合比率は 50 μm : 5 μm = 7 : 3 とした^[2]。作製した伝熱シートをカッターで薄くスライスし、断面

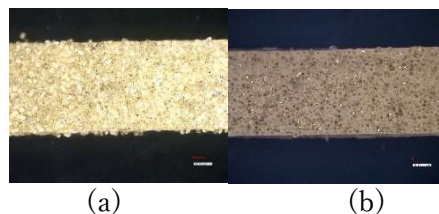


図 1 54 vol% の断面画像

(a) 50 μm 電圧印加有、回転有

(b) 50 μm :5 μm =7:3 電圧印加有、回転有

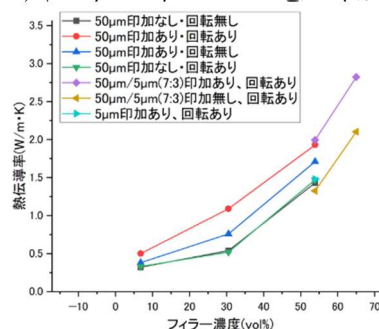


図 2 各伝熱シートの熱伝導率

を光学顕微鏡で観察した。定常熱流法で作製したシートの熱伝導率を測定した。

二峰性分布ダイヤモンド粒子を用いた場合、充填率を 65 vol% まで上げて、柔軟性を失わずにシートを形成できた。充填率 65 vol% のとき、図 2 に示すように、電界整列によりシートの熱伝導率が 2.10 W/m K から 2.82 W/m K に上昇した。これは、高充填率領域においても、熱伝導率の向上に電界整列が有用であることを示唆している。

[1] M. Inaba, *et al.*, Diam Relat. Mater., 146, 111246 (2024).

[2] R. S. Farr, *et al.*, J. Chem. Phys., 131, 244104 (2009).

微小浮遊電位電極を用いた蛍光ナノダイヤモンド粒子の 均質な誘電泳動集積

Homogenized dielectrophoretic accumulation of fluorescent nanodiamond using ultra-small floating potential electrodes

九州大学, °浅野 尚紀, 稲葉 優文, 中野 道彦, 末廣 純也

Kyushu Univ., °Naoki Asano, Masafumi Inaba, Michihiko Nakano, Junya Suehiro

E-mail: inaba@ees.kyushu-u.ac.jp

誘電泳動力は、複素誘電率の異なる溶媒中で微粒子に不平等電界が印加された場合、分極の違いによって発生する駆動力であり、微粒子の集積やソーティング技術に応用されている。とりわけ、誘電泳動力による集積は、溶媒に分散・懸濁した希少で高価な微粒子を捕集することが可能で、また、基板に吸着しにくい微粒子であっても、必要な場所を選択的に必要な量だけ集積することができるといったメリットがある[1]。しかし、誘電泳動力が不平等電界によって生じる力であるため、微粒子を電極間に均質に集積することは難しかった。そこで我々は、誘電泳動集積における不均一性を解消するために、極小な浮遊電位電極を制御電極間に多数分布させ、不平等電界によって生じる誘電泳動場を巨視的に均質にする手法を考案した。本研究では、その手法の原理を検証するため、蛍光ナノダイヤモンド微粒子を集積させる実験を行った。ナノダイヤモンド微粒子の誘電泳動特性は既に明らかにしており[2]、蛍光により容易に微粒子を追跡できる。

図1に作製したデバイスの模式図を示す。石英基板上にギャップ $10\ \mu\text{m}$ の平行平板 Cr 電極を形成し、電極ギャップに、浮遊電位電極として、金を短時間スパッタリングすることで直径 $10\ \text{nm}$ 程度の金ナノアイランド(AuNI)を多数形成した。そこに溶液導電率を調製した蛍光ナノダイヤモンド微粒子の懸濁液を滴下し、 $20\ \text{V}_{\text{PP}}$, $100\ \text{kHz}$ の電圧を印加した。蛍光顕微鏡で誘電泳動の様子を観察した。

図2に AuNI を形成した電極ギャップの電圧印加後の蛍光像の時間変化を示す。電圧印加前はギャップは暗いが、25 秒経過すると、蛍光が図下側から広がっていき、50 秒程度でギャップ全体が蛍光を示した。これは蛍光ナノダイヤモンドが浮遊電位電極間に徐々に集積されていることを示唆している。

[1] 中野道彦ら, 電気泳動 **64**(1), 15–18 (2020).

[2] M. Inaba, *et al.*, Jpn J Appl Phys. **59** (4), 046502(2020)

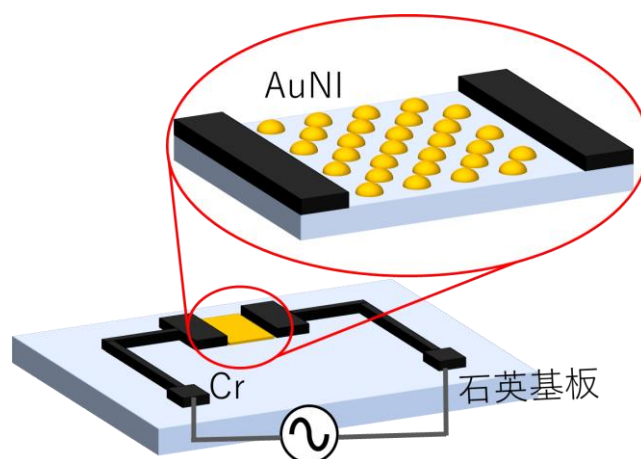
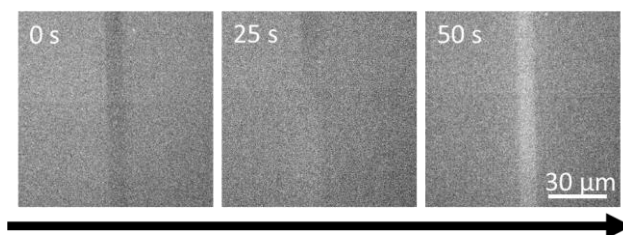


Fig.1. 作製したデバイスの模式図



時間変化

Fig.2. 集積の時間変化

ホウ素ドーパダイヤモンド電気化学電極を用いた 高圧水中における CO₂ 検出

Carbon dioxide detection under high pressure
using boron-doped diamond electrochemical electrodes

九州大¹, 産総研², °井口 誠大¹, 稲葉 優文¹, 大曲 新矢², 中野 道彦¹, 末廣 純也¹

Kyushu Univ.¹, AIST², °Seidai Inokuchi¹, Masafumi Inaba¹,

Shinya Omagari², Michihiko Nakano¹, Junya Suehiro¹

E-mail: inaba@ees.kyushu-u.ac.jp

超臨界・亜臨界などの高温・高圧の系は、高い化学反応性や分解性を示し、それらの産業応用が進んでいる。これまで、これらの反応場の状況を知るには結合状態を光学的に観測したり、反応後の産物を調査したりすることが一般であり、内部状況を簡便かつリアルタイムに調査する手段は少ない[1]。ダイヤモンド電極は、化学的に安定であり、高温・高圧の条件下でもその性能に影響を受けないことが期待される。我々は、ホウ素ドーパダイヤモンド(BDD)電極を用いた電気化学による高温・高圧下の電気化学センシングの可能性を模索している。本研究では、作用極と参照極に BDD 電極を、対極に Pt を用いた電気化学計測を用い、これらが常温・加圧環境下で電気化学計測が可能な実験系を構築し、海洋に見立てた疑似海中における CO₂ の検出を試みた。海洋、特に深海は、自然界に存在する高圧環境であり、本系の有効性を示すための例として取り組んでいる。

BDD 電極に、Si 基板上に形成した多結晶ダイヤモンド基板で、抵抗率 1-5 mΩ cm のものを用いた。3.5 wt%の塩化ナトリウム水溶液を調製し、加圧チャンバ（内容積：100 mL）内に半量程度入れた。作用電極と基準電極を BDD 電極、補助電極を Pt とし、塩化ナトリウム水溶液に浸した。溶液中の CO₂ 濃度を变化させ、かつ高圧力状態を作るために、加圧チャンバに CO₂ ガスを 3 あるいは 10 気圧になるまで流入させ、CO₂ の溶解のために 30 分間待機した。サイクリックボルタンメトリー (CV) を行い、CO₂ の還元電流値を調べた。

図 2 に、CO₂ 添加無し、3、10 気圧のときの CV 特性を示す。CO₂ 添加無しでは、CO₂ の還元ピークは示されなかった。3、10 気圧のとき、CO₂ の還元電流ピーク値として、-1.42、-1.72 mA が得られた。圧力が高くなることで、水溶液中の CO₂ の濃度が上がり、ピーク電流値が大きくなったと考えられる。また、CO₂ の圧力によって、CV における還元ピーク電位が変化した。その原因は不明であるが、再現性が得られたことから、圧力（溶解度）との関係がありそうである。詳細については現在調査中である。
参考文献 [1] K. Sue, *et al.*, J. Supercrit. Fluids 28, 287(2004)

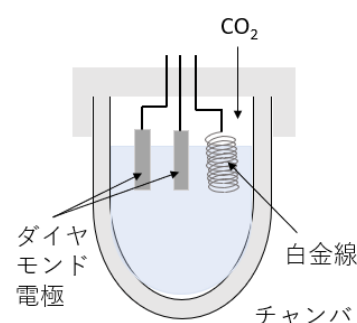


図 1. 電気化学電極及びチャンバの模式図

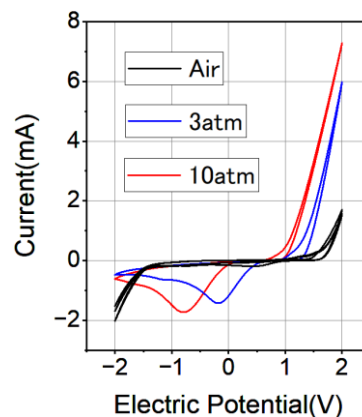


図 2. CO₂ を溶液に溶解させたときの CV 特性の変化

Effect of Oxygen Terminal Surface Adsorption Layer on Energy Dissipation in Single-Crystal Diamond MEMS

National Institute for Materials Science ¹, Shanghai University ², Tohoko University ³

◦ (DC)Keyun Gu ^{1,2}, Zilong Zhang ³, Wen Zhao¹, Guo Chen ¹, Jian Huang ², Satoshi Koizumi ¹,

Yasuo Koide ¹, and Meiyong Liao ¹

E-mail: meiyong.liao@nimg.go.jp

Single-crystal diamond (SCD) presents as a promising candidate for the achievement of low mechanical dissipation or high quality (Q) factors for high-sensitivity and high signal-to-noise (SNR) ratio microelectromechanical systems (MEMS) sensors by virtue of its outstanding mechanical characteristic, high thermal conductivity, excellent electronic properties, and the characteristics of non-grain boundary and non-impurity phase [1-3]. The SCD MEMS resonators were fabricated by Ion implantation-assisted smart-cut technique [4,5]. The effect of the ion-irradiation induced defective layer has been minimized and the Q factor has been achieved over one million through atomic etching [6]. Nevertheless, how the surface terminal adsorption characteristics of diamond affects the Q factors of SCD MEMS is still mysterious. Therefore, the clarification of the oxygen-termination effect is critical to achieve the ultra-high Q factor MEMS resonators.

In this work, we clarify the effect of oxygen terminal surface adsorption characteristic on the resonance behavior of SCD MEMS resonator. We examine the Q factors and resonance frequencies of the SCD MEMS resonators with the defective layer removed in a high vacuum chamber by in-situ heating and cooling. Based on ultrahigh stability of resonance characteristic of SCD resonator at room temperature (RT) and high temperature (from 313 K to 933 K), the Q factors are significantly improved after heating processing. The Q factor of the 80 μm -long cantilever is improved from 1.0×10^5 to 1.2×10^5 and the resonance frequency increases, as shown in Fig.1. We clarify that the desorption of the absorbates on the oxygen-terminated diamond surface induces the lower surface energy dissipation and higher Q factor. Hence, appropriate surface treatments are necessary for the development of MEMS devices with low energy dissipation and high sensitivity.

References: [1] H. Sun, et al., *Adv. Quantum. Technol.* 2300189 (2023). [2] Z. Zhang, et al., *Mater. Res. Lett.* 8, 180-186 (2020). [3] Z. Zhang, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 23155-23164 (2020). [4] M. Liao, et al., *Adv. Mater. Technol.*, 4, 1800325, 2019. [5] M. Liao, et al., *Adv. Mat.* 22, 5393 (2010). [6] H. Wu, et al., *Carbon* 124, 281-287 (2017).

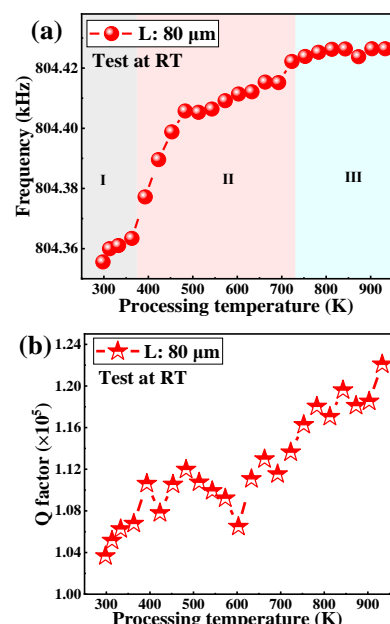


Figure 1. The resonance frequency and the Q factor of the 80 μm -long cantilever measured at RT after cooling back from different high temperatures.

原子的に平坦な Al_2O_3 /ダイヤモンド (111) 界面を持つ p 型反転層 MOSFET の作製

Fabrication of p-type inversion channel MOSFETs with atomically flat Al_2O_3 /diamond (111) interface

金沢大学¹, 産総研², Diamond and Carbon Applications³ ○(D)小林 和樹¹, 佐藤 解¹,
加藤 宙光², 小倉 政彦², 牧野 俊晴², 松本 翼¹, 市川 公善¹, 林 寛¹, 猪熊 孝夫¹, 山崎 聡¹,
C.E. Nebel^{1,3}, 徳田 規夫¹

Kanazawa Univ.¹, AIST.², Diamond and Carbon Applications³ ○K. Kobayashi¹, K. Sato¹, H. Kato²,
M. Ogura², T. Makino², T. Matsumoto¹, K. Ichikawa¹, K. Hayashi¹, T. Inokuma¹, S. Yamasaki¹,
C.E. Nebel^{1,3}, and N. Tokuda¹

E-mail: kzkz_baseman@stu.kanazawa-u.ac.jp

【はじめに】

我々の研究グループでは、2016年に初めてノーマリーオフ動作をする p 型反転層チャネルダイヤモンド MOSFET を作製し、その改良を行ってきた。しかしながら、作製した MOSFET の電界効果移動度は $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ¹⁾と低く、理論値の $3,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ²⁾よりもはるかに低い値にとどまった。低移動度の主な原因の一つに、ダイヤモンド表面のバンチングステップで発生した界面準位密度 (D_{it}) が高いことが挙げられる。³⁾近年、Daligou と Pernot は、原子レベルで平坦な MOS 界面かつ D_{it} を 10^{10} cm^{-2} 以下にすることで $3,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を持つ p-ch ダイヤモンド MOSFET を達成できることを示唆している。²⁾ 本研究では、我々のグループで開発した原子的に平坦な酸化膜/ダイヤモンド界面を形成可能な MOSFET 作製プロセス⁴⁾を使用し、原子 1 層の段差もない Al_2O_3 /ダイヤモンド(111)界面を有する p 型反転層チャネルダイヤモンド MOSFET を作製した。

【実験方法】

はじめに、開発したプロセス⁴⁾を使用し、2a ダイヤモンド (111) 基板に対して原子的に平坦なダイヤモンド (111) 表面を持つ p 型反転層チャネルダイヤモンド MOSFET 構造を作製した。次に、試料を熱混酸洗浄にて O 終端化させた後、ウェットアニールプロセスで OH 終端化させた。そして、作製した構造の平坦面上に ALD 法で Al_2O_3 を堆積した。⁵⁾ 最後に、ソース・ドレインと金属を接触させる場所の Al_2O_3 をエッチングした後、ソース、ゲート、ドレイン電極として Ti/Pt/Au をそれぞれ堆積させた。作製した MOSFET の概略断面図と Al_2O_3 /ダイヤモンド界面の断面 TEM 像を Figure 1 に示す。電気的特性は半導体パラメータアナライザを用いて、室温大気中で測定した。

【結果と考察】

作製した MOSFET の最大ドレイン電流密度、電界効果移動度、 D_{it} 値は、それぞれ 20.0 mA/mm 、 $30.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $1.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ であった。 Al_2O_3 /ダイヤモンド界面を使用した反転層チャネル MOSFET において、最大ドレイン電流密度は 10 倍超であり、 D_{it} 値はこれまでに報告された反転層ダイヤモンド MOSFET 中で最低値である。^{1), 6), 7)}しかしながら、 D_{it} 値が 1 桁減少したにもかかわらず、電界効果移動度は 1.5 倍の増加にとどまった。¹⁾ 今回得られた移動度が、原子的平坦界面を使用することで期待される理論値より大きく下回った原因については、当日議論する。

【謝辞】

本研究は、金沢大学超然プロジェクト 2022、日本学術振興会科研費 (科研費番号 18KK0383)、JST 創発的研究支援事業 (助成番号 JPMJFR2035307)、文部科学省の金沢大学卓越大学院プログラムの支援を受けたものです。

【参考文献】

- 1) T. Matsumoto et al., Appl. Phys. Lett. 114, 242101 (2019).
- 2) G. Daligou, J. Pernot, Appl. Phys. Lett., 116, 162105 (2020).
- 3) Y. Ogata et al., Mater. Sci. Forum 1062, 298 (2022).
- 4) K. Kobayashi et al., Appl. Surf. Sci. 593 (2022) 153340.
- 5) R. Yoshida et al., Appl. Surf. Sci. 458(2018) 222-225.
- 6) T. Matsumoto et al., Appl. Phys. Lett. 119, 242105 (2021).
- 7) X. Zhang et al., Carbon 1755(2021)615-619.

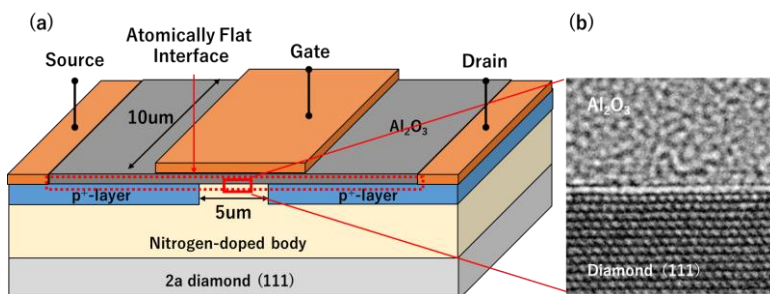


Fig. 1. (a) Schematic cross-sectional view of MOSFET and (b) TEM image of Al_2O_3 /diamond interface

走査型非線形誘電率顕微鏡による $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{OH}$ ダイヤモンド(111)の 局所 DLTS/CV 特性同時測定

Combined local DLTS/CV measurement of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{OH}$ -diamond(111) by
scanning nonlinear dielectric microscopy

東北大通研¹, 金沢大ナノマリ研², 東北大 NICHe³

○山末 耕平¹, 松本 翼², 徳田 規夫², 長 康雄³

Tohoku Univ.¹, Kanazawa Univ.²,

○Kohei Yamasue¹, Tsubasa Matsumoto², Norio Tokuda², and Yasuo Cho³

E-mail: yamasue@riec.tohoku.ac.jp

ダイヤモンドは優れた物性からパワーデバイスへの応用が期待されている。OH 終端ダイヤモンド(111)表面に ALD で Al_2O_3 膜を堆積した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{OH}$ -ダイヤモンド(111)構造は高品質な MOS 界面を実現し、ノーマリオフ動作する反転層型 MOSFET が実証されている [1]。しかしながら、得られるチャネル移動度は十分ではなく、界面品質の改善が課題である。そこで、本研究では $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{OH}$ -ダイヤモンド(111)界面を微視的に調べるため、時間分解走査型非線形誘電率顕微鏡(時間分解 SNDM)を用いたナノスケール観察を行った。時間分解 SNDM は、静電容量を高感度で検出するプローブ顕微鏡であり、微視的な MOS 容量特性を測定できる。本発表では、同一の測定点で微視的な DLTS (Deep level transient spectroscopy) および容量-電圧 (CV) 特性の測定を行い、界面欠陥密度 (D_{it}) や表面ポテンシャルゆらぎを反映する 2 次元分布を同時に得た結果を報告する。

試料は ALD で成膜された Al_2O_3 層 (膜厚 50 nm)、表面を OH 終端した p 型ダイヤモンド(111)エピタキシャル層、オーミック接触形成のための高濃度 p^+ ダイヤモンド層、裏面の金電極層から構成される。ダイヤモンド(111)面は Ni の炭素固溶反応を用いたエッチングにより形成され、水素プラズマエッチング処理により、原子レベルで平坦化されている。測定は導電性カンチレバー (Pt-Ir コート, 先端径 2 μm) を用いて、大気中、室温下で行った。各測定点では、局所 DLTS のための矩形電圧パルス (高さ 7 V, 幅 5 μs) および局所 CV 特性測定のための三角波電圧パルス (1.5 サイクル, 振幅 50 V_{pp}, 1 サイクルの長さ 100 μs) を直流バイアス (2 V_{dc}) とともに 40 μs の間隔を設けて続けて印加した。なお、局所 CV 特性測定では、微分特性を同時に得るため 1 MHz, 5 V_{pp} の正弦波電圧を重ねた。信号雑音比向上のため、各測定点で 160 回の電圧印加を行い、得られた特性の平均を用いた。 D_{it} 像は局所 DLTS による静電容量応答を解析して得た。また、局所 CV 特性を解析し、特徴量となる電圧 V_d , V_a を抽出し各像を得た。 V_d , V_a 像はそれぞれ空乏状態、蓄積状態近傍での局所 CV 特性のゆらぎを 2 次元分布に表したものである。

図 1 に得られた $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{OH}$ -ダイヤモンド(111)の(a) 表面形状像, (b) D_{it} 像, (c) V_d 像, (d) V_a 像を示す。 V_d および V_a のゆらぎはそれぞれ約 0.4 V, 0.6 V であった。これは、空乏状態に比較して蓄積状態で表面ポテンシャルゆらぎが増加したことを意味する。また、 D_{it} 像と V_d 像, V_a 像の相関係数はそれぞれ約 0.6, 0.8 であり、蓄積状態でより高かった。実際、図 1(b), (d) より D_{it} 像にみられる不均一の空間的特徴が V_a 像のそれとよく一致することがわかる。したがって観察結果は、界面欠陥への多数キャリアの捕獲により、空乏状態から蓄積状態に至る過程でゆらぎが増大する様子を可視化したものと理解できる。観察された不均一な界面電荷状態はクーロン散乱を通じて、チャネル移動度低下の原因となり得ることが、デバイス・シミュレーションからわかっている。以上から、SNDM 観察は界面電荷状態の微視的理解とその影響評価に有用である。

謝辞 本研究の一部は JSPS 科研費 24H00414 の助成を受けています。

参考文献 [1] T. Matsumoto *et al.*, Sci. Rep. 6, 31585 (2016) [2] K. Yamasue and Y. Cho, Microelectron. Reliab. 135, 114588 (2022).

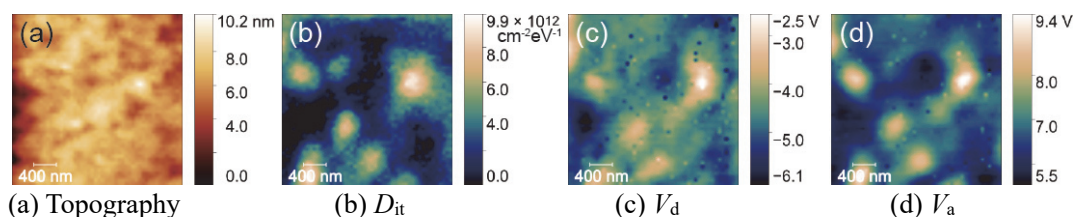


Fig. 1 SNDM images of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{OH}$ -diamond (111)

Al₂O₃/ダイヤモンドヘテロ接合の結合エネルギーの校正と界面バンド ベンディングの解明

劉 江偉,¹ 寺地 徳之,¹ 達 博,¹ 小出 康夫¹

¹ 国立研究開発法人 物質・材料研究機構

E-mail: Liu.jiangwei@nims.go.jp

Diamond-based electronic devices are considered for the future applications due to their promising operations with low power loss, high power, high-frequency, and high thermal limitation. Recently, there has been significant progress in the development of *p*-type hydrogen-terminated diamond (H-diamond) and boron-doped diamond (B-diamond) based metal–oxide–semiconductor field-effect transistors (MOSFETs). Cutoff frequency and breakdown voltage for the H-diamond-based MOSFETs were reported to be as high as 70 GHz and 3326 V, respectively [1, 2]. The B-diamond-based MOSFETs could also operate well at temperature of 300 °C with on/off ratios larger than 10⁹ [3].

For fabricating high-performance diamond-based MOS capacitors and MOSFETs, understanding the band configuration at the oxide/diamond interface is crucial. It can help in optimizing the capacitance and charge storage properties for the diamond MOS capacitors. It can also help to understand the threshold voltage, charge injection and extraction, leakage current density, and device stability for the diamond MOSFETs. Thus, clarification the band configuration for the oxide/diamond interface is important for designing and fabricating more efficient and reliable diamond-based MOS electronics.

Experimental techniques like X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) are often used to analyze and characterize the band alignment at oxide/semiconductor interfaces. In the previous study, the band alignment for the Al₂O₃/diamond heterojunction such as valence/conduction band offsets has been clarified [4]. However, interfacial band bending for the diamond is difficult to be confirmed. This is attributed to the charge up effect for the diamond and Al₂O₃/diamond during the XPS measurement and the presence of the intrinsic C 1s peak in diamond makes it impossible to calibrate the binding energy using the adventitious C 1s peak (284.8 eV).

In this study, we have formed an Au-mask on the Al₂O₃/B-diamond sample [Fig. 1(a)]. The Au-mask can not only suppress the charge up effect but also be used to calibrate the binding energy positions for the XPS peaks with the Au 4f (83.96 eV). The band bending for the B-diamond at the Al₂O₃/B-diamond interface is clarified [Fig. 1(c)].

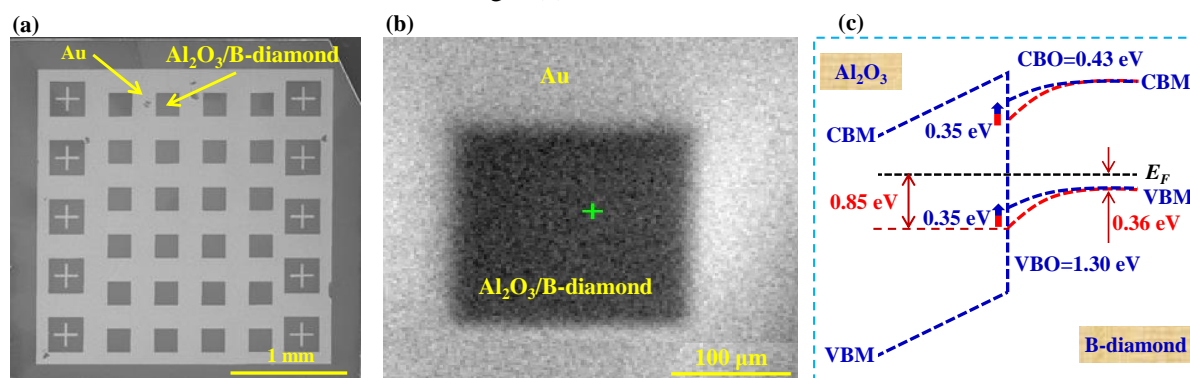


Fig. 1 Scanning electron microscopy image of the Al₂O₃/diamond with net-patterned Au-mask. (b) Image of the XPS measurement. and (c) Band bending for the B-diamond at the Al₂O₃/B-diamond interface. The CBM, VBM, CBO, and VBO are conduction band minimum, valence band maximum, conduction band offset, and valence band offset, respectively.

References:

- [1] X. Yu, J. Zhou, C. Qi, Z. Cao, Y. Kong, T. Chen, IEEE Elect. Dev. Lett., **39**, 1373 (2019).
- [2] N. Saha, S. Kim, T. Oishi, and M. Kasu, IEEE Electron Dev. Lett., **43**, 1303 (2022).
- [3] J. Liu, T. Teraji, B. Da, and Y. Koide, Appl. Phys. Lett., **124**, 072103 (2024).
- [4] J. Liu, M. Liao, M. Imura, and Y. Koide, Appl. Phys. Lett., **101**, 252108 (2012).

SiO₂/Al₂O₃ 多層膜を用いたダイヤモンド MOS 構造の形成 Fabrication of diamond MOS structure using SiO₂/Al₂O₃ bilayer thin film

金沢大理工¹、金沢大ナノマリ研²

○(M1) 中川龍一¹、(B4) 斎藤泰地¹、松本 翼²、徳田規夫²、川江 健¹

College of Sci. & Eng. Kanazawa Univ.¹, NanoMaRi. Kanazawa Univ.²

°R. Nakagawa¹, T. Saito¹, T. Matsumoto², N. Tokuda², and T. Kawae¹

E-mail: ryu131021@stu.kanazawa-u.ac.jp

【はじめに】

ダイヤモンド MOSFET のゲート絶縁膜として、ALD で堆積された Al₂O₃ を用いた事例が多く報告されている^[1]。一方、安定な FET 動作を考慮すると、より大きなバンドギャップを持つ SiO₂ を用いる事が望ましい。これまでに我々は、ダイヤモンド上への PLD 法を用いた SiO₂ 直接堆積は界面欠陥やリーク電流を招く事、SiO₂ とダイヤモンド間への Al₂O₃ 層挿入により絶縁性が改善された SiO₂ 膜を堆積可能である事を報告してきた^[2]。以上を踏まえ、本研究では、理想的な MOS 特性の実現を念頭に SiO₂/Al₂O₃ 多層膜をゲート絶縁膜とした MOS 構造作成プロセスの検証を行った。

【実験方法】

p/p⁺層をホモエピ成長させた(111)ダイヤモンド基板上に ALD 法により 5nm 厚の Al₂O₃ を堆積した後、PLD 法を用いて 5.0×10⁻⁶ Torr、室温で SiO₂ を 10nm 堆積させた。最後に、真空蒸着法により Au 上部電極を形成し、MOS 構造(a)の評価を行った。また、比較検討のために、ALD 法を用いて 15nm 厚の Al₂O₃ を堆積させた試料(b)を作成した。

【結果と考察】

Fig.1. に作製した試料の C-V 特性を示す。Al₂O₃(15nm) をゲート絶縁膜とした MOS 構造(b)に関して、典型的な MOS 特性を示す事を確認した。以降、この特性を基準に議論を進めていく。

試料(a)、(b)の蓄積領域の容量値を用いて SiO₂ の膜厚を見積もったところ、試料(a)では Al₂O₃ 層上に SiO₂ が 10nm 堆積された事を確認した。

一方、ヒステリシス特性と V_{th} シフトが確認された事から、特性改善を念頭に Al₂O₃ 層上へ 100°C の基板加熱を用いた SiO₂ 堆積(c)を試みた。試料(c)に関して、ヒステリシス特性は解消されたものの、V_{th} シフトの改善は確認されなかった。また、蓄積領域の容量値から見積もった SiO₂ の膜厚は 3nm であった。これは成膜時の加熱による SiO₂ の再蒸発によるものと考えられる。今後は SiO₂ 再蒸発を抑制した堆積条件や V_{th} シフトの改善を目的とした PDA 処理などを検討する。

【参考文献】

[1] J. W. Liu *et al.*, Appl. Phys. Lett., **124**, 072103(2024)

[2] 高橋克也, 他, 令和 5 年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会講演予稿集, 2p-D-12.

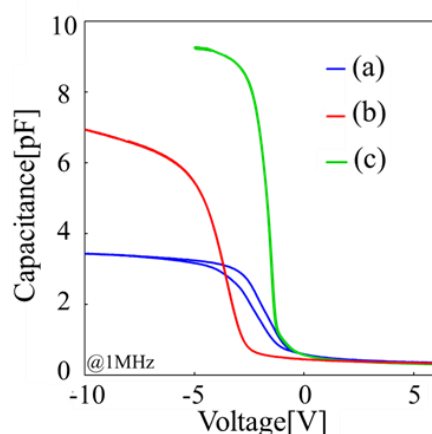


Fig.1. C-V curves of prepared MOS structure with
(a)SiO₂(10nm)/Al₂O₃(5nm),
(b)Al₂O₃(15nm),
(c)SiO₂(3nm)/Al₂O₃(5nm) gate insulator.

6 薄膜・表面 | 一般セッション(ポスター講演): 6.2 カーボン系薄膜

[20p-P01-1~8] 6.2 カーボン系薄膜

[20p-P01-1]

耐放射線性・高温動作デジタル回路開発に向けた
ノーマリーオフダイヤモンドMESFETの作製と評価

○奥野 朝陽¹、金子 純一¹、梅沢 仁²、榎村 匡史¹、川島 宏幸²、牧野 俊春² (1.北大院工、2.産総研)

[20p-P01-2]

中性子照射HOPGの高圧高温処理による層状ナノダイヤモンドへの直接変換

○(M2)徳永 匠¹、肥後 祐司²、佐藤 庸平³、庭瀬 敬右⁴、新部 正人¹、本多 信一¹ (1.兵庫県立大、2.高輝度光科学研究センター、3.東北大多元研、4.兵庫教育大)

[20p-P01-3]

原子状水素照射した水素化ダイヤモンドライクカーボン薄膜に対するsp²結合炭素濃度の深さ方向分析

○春山 雄一¹、部家 彰²、住友 弘二²、伊藤 省吾²、四本 真央³、丸山 隆浩³ (1.兵庫県大高度研、2.兵庫県大工、3.名城大理工)

[20p-P01-4]

Zn溶出型Zn-DLC膜の構造解析

○神田 一浩¹、中西 康次¹、鈴木 常生²、赤坂 大樹³、大越 康晴⁴、平塚 傑工⁵、平栗 健二⁴ (1.兵庫県大高度研、2.長岡技大、3.東工大工、4.東京電機大、5.トッケン)

[20p-P01-5]

アルミニウム管内へのダイヤモンド状炭素膜の形成による流体圧力損失抑制

玉井 大鷹¹、佐向 亮¹、平田 祐樹¹、大竹 尚登¹、○赤坂 大樹¹ (1.東工大)

[20p-P01-6]

ポリプロピレン系用搬送ガイドに対するDLCコーティング

○(M1C)小山 拓海¹、瀧澤 健太郎¹、桑名 克之²、遠藤 護²、金杉 和弥¹、平栗 健二¹ (1.東京電機大工、2.泉工医科工業(株))

[20p-P01-7]

Cu/C混合ターゲットスパッタリング法で作製したCu-DLCのトライボロジー特性

○(M2)瀧澤 健太郎¹、平塚 傑工²、中森 秀樹³、金杉 和弥¹、平栗 健二¹ (1.東京電機大工、2.(株)トッケン、3.ナノテック(株))

[20p-P01-8]

非晶質炭素膜の電気絶縁性と表面特性に対する硫酸浸漬の影響

○一條 瑛巴¹、金杉 和弥¹、平塚 傑工²、中森 秀樹³、平栗 健二¹ (1.電機大工、2.株式会社トッケン、3.ナノテック株式会社)

耐放射線性・高温動作デジタル回路開発に向けた ノーマリーオフダイヤモンド MESFET の作製と評価

Fabrication and Evaluation of Normal-Off Diamond MESFETs toward the Development of Radiation-Resistant and High-Temperature Operating Digital Circuits

北大院工¹産総研² 奥野 朝陽¹, 金子 純一¹, 梅沢 仁², 榎村 匡史¹, 川島 宏幸², 牧野 俊晴²
Hokkaido Univ.¹, AIST.² Okuno Asahi¹ Kaneko Junich H.¹ Umezawa Hitoshi²
Masumura Tadashi¹ Kashima Hiroyuki² Makino Toshiharu²
E-mail: okuno.asahi.q8@elms.hokudai.ac.jp

1. はじめに

原子力・廃炉、宇宙開発、火力発電等の分野では過酷環境で動作する電子機器が求められており、耐放射線性・高温動作可能な各種電子デバイスが必要となる。これに対応するため当研究室では、優れた特性を有するダイヤモンドによるデジタル電子デバイスの実現を目指している。現状、n 型ダイヤモンドの利用は研究領域にあることから、p 型ダイヤモンドをベースにしたデバイスのみで回路を構成する必要がある。そこで、ゲート駆動電圧を一定の範囲に収めるためにノーマリーオフ動作する p 型ダイヤモンドトランジスタの開発が必要となる。本研究ではノーマリーオフ動作が期待できる表面伝導型ダイヤモンド MESFET の試作と評価を行った。

2. 実験

ノーマリーオフ動作するダイヤモンドトランジスタの実現方法は複数あるが、本研究では最も単純な表面伝導型 MESFET[1]を試作した。耐放射線性を付与するため、表面伝導層（水素終端）を保護する Al₂O₃ パッシベーション層を付加した。Fig1 に産総研・NPF 施設を使用して 4mm 角 CVD ダイヤモンド単結晶基板上に作製したダイヤモンド MESFET の光学像と断面図を示す。本研究では作製したダイヤモンド MESFET のデバイス特性を室温～300℃、積算線量 3MGy まで評価した。

3. 実験結果と考察

Fig2 に試作したダイヤモンド MESFET の室温と 300℃におけるドレイン・ソース間電流、ドレイン・ソース間電圧(I_{DS}V_{DS})特性を示す。室温ではしきい値電圧 -0.6V 程で、良好なノーマリーオフ動作を確認した。また、I_{DS}V_{DS} 特性から線形領域と飽和領域を確認した。300℃において線形領域と飽和領域を確認したものの、最大 I_{DS} は室温と比較すると 60%減少した。しきい値は正にシフトし、5 個中 4 個の FET がノーマリーオン動作を示すようになった。バルク伝導だと温度上昇によりダイヤモンドのバンドギャップが縮退し、チャネルの正孔が増加する可能性はあるが、表面伝導に対してこのモデルが適応できるか検討中である。

X 線照射に関して、積算線量 1kGy から 3MGy でノーマリーオフ特性は維持されたものの、最大 I_{DS} の平均値が-81.3±20.2mA/mm、しきい値の平均値は-0.71±0.20V とともにばらつく結果となった。この理由として FET 製作技術の影響を受けている可能性がある。

[1] 川原田洋,ダイヤモンド電界効果トランジスタの現状と将来,応用物理,67 巻 2 号,128-138(1998)

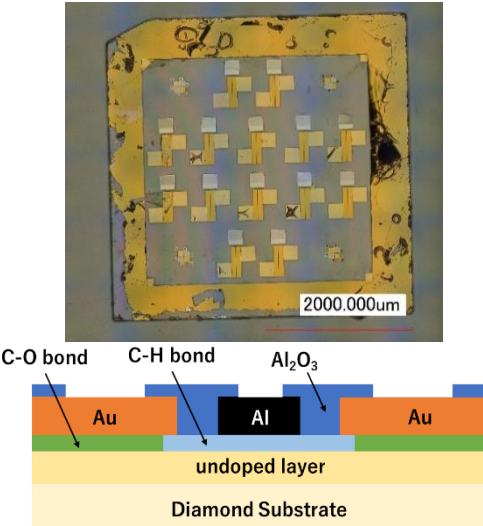


Fig1. Optical image and cross-sectional model of a surface-conducting normally-off diamond MESFET

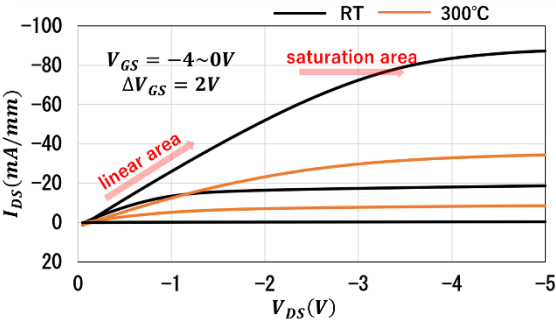


Fig2. Drain bias (V_{DS})-drain current density (I_{DS}) characteristics of MESFET at RT and 300℃

中性子照射 HOPG の高圧高温処理による層状ナノダイヤモンドへの直接変換

Layered nano-diamonds synthesized from neutron-irradiated HOPG
by high-pressure and high-temperature treatment

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

○(M2) 徳永 匠¹, 肥後 祐司², 佐藤 庸平³, 庭瀬 敬右⁴, 新部 正人¹, 本多 信一¹

Hyogo Univ.¹, Japan Synchrotron Radiation Research Institute², IMRAM, Tohoku Univ.³, Hyogo

Univ. of Teacher Education⁴, °T. Tokunaga¹, Y. Higo², Y. Sato³, K. Niwase⁴, M. Niibe¹, S. Honda¹

E-mail: er23o013@guh.u-hyogo.ac.jp

ナノダイヤモンドは量子技術や医療への応用等、実用面で注目を集めている。高圧高温処理によるグラファイトからダイヤモンドへの直接変換については、これまでに多結晶ナノダイヤモンド、層状ナノダイヤモンド等が作製されている[1,2]。また、得られるダイヤモンドの形態は、出発材料（グラファイト系、非グラファイト系（カーボンブラック、ガラス状炭素、フラーレン、カーボンナノチューブ等））の結晶性や処理条件に依存することが報告されている。

一方で、中性子が照射された高配向性熱分解グラファイト（n-HOPG）に対して、高圧高温処理により、多結晶ナノダイヤモンド[3]や常温常圧で安定な圧縮グラファイト[4]に変換されることが報告されている。また、高圧高温処理に伴う n-HOPG の構造変化について放射光を用いたその場観察が実施され照射欠陥の影響について調査されてきた[5]。このように、n-HOPG は新しい炭素相を生み出す有用な材料として注目されている。

本研究では、高圧高温処理により、n-HOPG を出発材料として新たに層状ナノダイヤモンドへの変換に成功したので報告する。層状ナノダイヤモンドの作製には、SPring-8 の BL04B1 に設置された川井型マルチアンビル装置と高温熱処理装置を利用した。また、n-HOPG と比較のための未照射 HOPG に高圧高温処理を施しながら、放射光その場観察によって構造変化過程を観察した。さらに、処理後の回収試料に対して SEM、TEM 等を利用して構造解析を実施した。

n-HOPG の高圧高温処理(15GPa、2070℃)後に回収した試料を SEM で観察した結果を図 1 に示す(挿入図は TEM 像)。今回得られたダイヤモンドの特徴として、粒径が大きいこと、また SEM で観察することができるほどに巨視的な層状構造が形成されていること等が挙げられる。構造の詳細や形成メカニズムについて本会議で議論する予定である。

[1] T. Irifune et al., *Nature* **421**, 599 (2003).

[2] F. Isobe et al., *J. Nanomater.* **2013**, 380165 (2013).

[3] M. Terasawa et al., *Diam. Relat. Mater.* **82**, 132 (2018).

[4] K. Niwase et al., *J. Appl. Phys.* **123**, 161577 (2018).

[5] S. Honda et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, 095002 (2021).

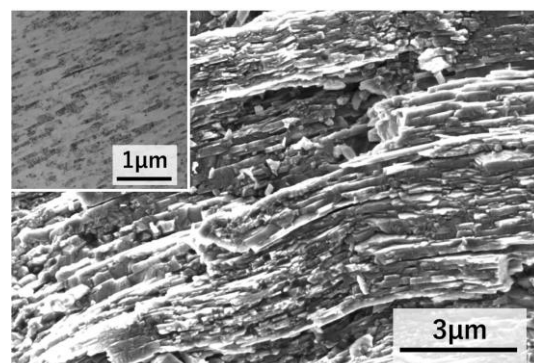


Fig.1. SEM image of layered nano-diamond from n-HOPG (inset: TEM image of the layered nano-diamond).

原子状水素照射した水素化ダイヤモンドライクカーボン薄膜に対する sp² 結合炭素濃度の深さ方向分析

Depth Analysis of sp² Content in Atomic Hydrogen Exposed Hydrogenated Diamond-Like Carbon Films

兵庫県高度研¹, 兵庫県大工², 名城大理工³

○春山 雄一¹, 部家 彰², 住友 弘二², 伊藤 省吾², 四本 真央³, 丸山 隆浩³

LASTI, Univ. of Hyogo¹, Graduate School of Engineering, Univ. of Hyogo², Meijo Univ.³

○Yuichi Haruyama¹, Akira Heya², Koji Sumitomo², Seigo Ito², Mao Yotsumoto³,
and Takahiro Maruyama³

E-mail: haruyama@lasti.u-hyogo.ac.jp

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)はアモルファス構造、高硬度、低摩擦係数等の特徴を示し、その物性は sp³/sp² 比や水素含有量と密接に関連している[1]。我々のグループでは、水素化 DLC 薄膜に対し原子状水素を照射すると表面が水素リッチになることを報告してきた[2]。sp² 結合炭素の濃度を調べるには、X 線吸収分光や光電子分光等が用いられてきたが、X 線吸収分光と光電子分光では検出深さが異なっており、さらに光電子分光では励起エネルギーを変化させると検出深さを変えることができる。今回、X 線吸収分光と励起エネルギー可変光電子分光を組み合わせ、原子状水素を照射した水素化 DLC 薄膜の sp² 結合炭素濃度の深さ方向分析を行ったので報告する。

水素化 DLC 薄膜は、IVD 法により作成した。原子状水素は、ホットフィラメント法により発生させ、水素化 DLC 薄膜に照射後、大気に曝露させることなしで、X 線吸収分光や光電子分光スペクトルを測定した。測定は、兵庫県立大学ニュースバル放射光施設の BL-07B で行った。

原子状水素を照射した水素化 DLC 薄膜に対する C 1s 光電子スペクトルの励起エネルギー依存性を図 1 に示す。励起エネルギーが 330 eV の時、結合エネルギー 285.2 eV にピークが観測されたが、励起エネルギーが 500, 1253.6 eV に増加するにつれて、ピークは低結合エネルギー側にシフトし、線幅が増加した。励起エネルギーが増加すると光電子の脱出深度が増加するので、観測されたスペクトルの変化は、表面から内部になるにつれて、sp² 結合炭素の濃度が増加することを示している。発表では、光電子分光や X 線吸収分光および、ラマン分光スペクトルの測定結果や解析結果を示し、原子状水素を照射した水素化 DLC 薄膜に対する sp² 結合炭素濃度の深さ方向分析結果について議論する。

[1] J. Robertson, *Surf. Coat. Tech.* **50**, 185 (1992).

[2] 春山雄一他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会
24p-P02-8.

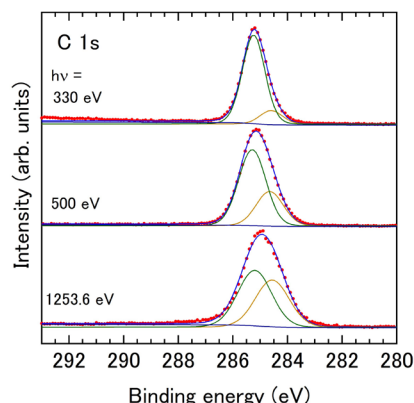


Fig. 1 C 1s photoelectron spectra of atomic hydrogen exposed hydrogenated diamond-like carbon films at three different photon energies.

Zn 溶出型 Zn-DLC 膜の構造解析

Structural analysis of Zn-eluting Zn-DLC film

兵庫県高度研¹, 長岡技大², 東工大³, 東京電機大⁴, トッケン⁵

○神田一浩¹, 中西康次¹, 鈴木常生², 赤坂大樹³, 大越康晴⁴, 平塚傑工⁵, 平栗健二⁴

Lasti, Univ. Hyogo¹, Nagaoka Univ. Tech.², Eng., Tokyo Inst. Tech.³, Tokyo Denki Univ.⁴ Tokken⁵

°Kazuhiro Kanda¹, Koji Nakanishi¹, Tsuneo Suzuki², Hiroki Akasaka³, Yasuharu Ohgoe⁴,

Masanori Hiratsuka⁵, Kenji Hirakuri⁴

E-mail: kanda@jlasti.u-hyogo.ac.jp

〔はじめに〕 近年の社会高齢化に伴って骨折患者が増加しており、骨折治療機関の短縮化が求められている。骨形成促進効果のある Zn を溶出する Zn 添加 DLC 膜を骨折治具にコーティングすることで骨折治療期間を短縮する試みがマウスなどで進められ、注目されている。この Zn-DLC 膜の溶出過程を理解するために、本研究では高エネルギーイオンビームを用いて、Zn 溶出型 DLC 膜の組成分析と膜厚の測定を行い、また放射光を用いて X 線吸収分光の測定を行った。

〔実験〕 試料となる Zn-DLC 膜はスパッタ法により、Si ウェハ上に製膜した。長岡技大のタンデム型静電加速器を使用して、2.0 MeV に加速した He^{2+} イオンビームを用いて RBS を測定した。X 線吸収分光(XAS)の測定は兵庫県立大のニュースバル放射光施設で行った。Zn K 吸収端 XAS は BL05C で部分蛍光収量法を用い、C K 吸収端 XAS は BL09A で全電子収量法を用いて測定した。

〔結果〕 RBS の測定から Zn/C 比は 41(2)% と求められた。また、Zn-DLC 膜の膜厚は 220(20) nm であった。測定した Zn K 吸収端 XAS を金属亜鉛のスペクトルとともに図 1 に示す。Zn-DLC 膜の Zn K 吸収端 XAS のスペクトル形状は金属亜鉛に非常に近い。また、動径分布関数もほとんど一致したことから Zn-DLC 膜中の Zn は金属として存在していると考えられる。図 2 に Zn-DLC 膜の C K 吸収端 XAS をイオンプレーティング法で製膜した DLC 膜のスペクトルとともに示す。DLC 膜のスペクトルと大きく異なり、C の電子状態は Zn の影響を受けていることがわかる。285 eV の π^* ピークの強度が小さいのは Zn の含有率が多いために sp^2 混成を取れる C 原子が少なくなったためと解釈される。これらの結果から溶出型 Zn-DLC 膜では亜鉛は金属微粒子の形で DLC 膜中に存在する可能性が高いと考えられる。

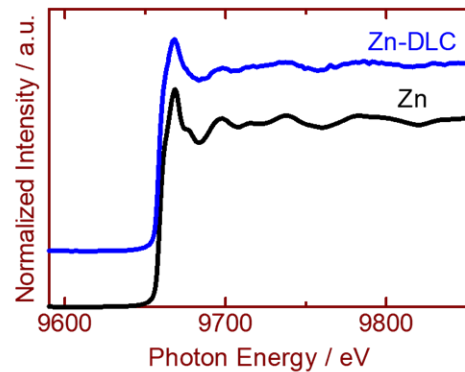


図 1 Zn K吸収端XAS

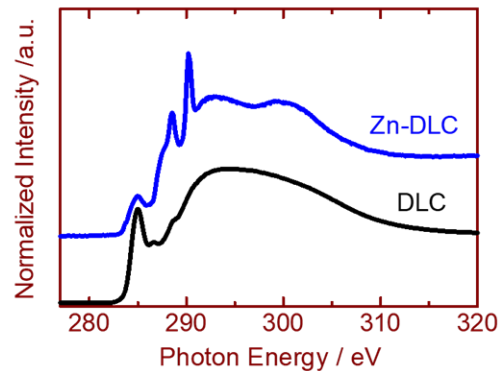


図 2 C K吸収端XAS

アルミニウム管内へのダイヤモンド状炭素膜の形成による流体圧力損失抑制

Reduction of water pressure loss on the diamond-like carbon coated aluminum pipe.

玉井 大鷹, [○]佐向 亮, 平田 祐樹, 大竹 尚登, 赤坂 大樹
東京工業大学

Hiroataka Tamai, Ryo Sako, Yuki Hirata, Naoto Ohtake, Hiroki Akasaka
Tokyo Institute of Technology
E-mail: akasaka.h.ac@m.titech.ac.jp

1. 緒言

ダイヤモンド状炭素(DLC)膜は金属等に対する摩擦係数が低く、摺動部へ固体潤滑剤として用いられる。これら膜の内, 炭化水素や炭化フッ素から作製した膜の表面官能基は C-H や C-F であり, 疎水性を示す。パイプを流れる水の流体抵抗を下げる事を期待し, 本研究では C₂H₂ および C₂H₂ と CF₄ の混合原料から DLC 膜を円筒形アルミパイプ内面に形成し, このパイプに注水した際の圧力損失を評価した。

2. 実験方法

パルスプラズマ化学気相成長(CVD)法を用いて C₂H₂ および C₂H₂ と CF₄ の混合原料から A6063 製の円筒形アルミパイプの内壁に DLC 膜を 10 kHz, Duty 比が 5 %のパルス電圧を印加し, 作製した。C₂H₂:CF₄=2:1(CF₄33%DLC)および 1 : 1(CF₄50%DLC)の 2 つの混合比で F 添加 DLC 膜も作製した。作製した各パイプ両端に圧力計と流速計を接続し, パイプ内に注水した際の流速と圧力を測定した。この時のレイノルズ数 Re が 1000~4000 となるようポンプのバルブを調節し, パイプ両端間での圧力損失を測定した。

3. 実験結果・考察

作製した 3 種類の DLC 膜の赤外吸収スペクトルから C-H 変角に起因する吸収が 1450 cm⁻¹付近に, CH_x の伸縮に起因する吸収が 2900 cm⁻¹付近に観測され, 混合気体から膜では CF_x の吸収が 1200 cm⁻¹に観測された。これらの事からパイプ内壁面に疎水性官能基がそれぞれ, 導入されていることが示された。

レイノルズ数によって流れの状態が変化し, 圧力損失もこの影響を受けると考えられる。各管のレイノルズ数と圧力損失の関係を図に示す。レイノルズ数が大きい程, 管壁面の DLC 膜の有無による圧力損失差が増大している。これは流速が大きくなり, Re=2300 以上の乱流下においては, 流体と壁面の相互作用が強まる。得られた結果でも, 傾きが Re=2300 から変化し, 更に Re=2300 以上の圧力損失と Re の関係を直線で近似すると, A6063 アルミパイプの傾きは 0.203, C₂H₂DLC 膜の傾きは 0.197, CF₄33%DLC 膜の傾きは 0.201, CF₄50%DLC 膜の傾きは 0.200 である。よってアルミ管内壁に DLC 膜を形成すると, 特に乱流域で圧力損失を抑制できる事が示された。

4. 結言

アルミ管内面に DLC 膜を形成すると, 流路内の圧力損失を低減でき, 乱流域で効果が大きい事が示された。更に DLC 膜への F の導入により圧力損失の抑制効果が大きくなる傾向が示された

謝辞:

本研究は御器谷科学技術財団及び科研 22H01355 の一部支援により実施された。

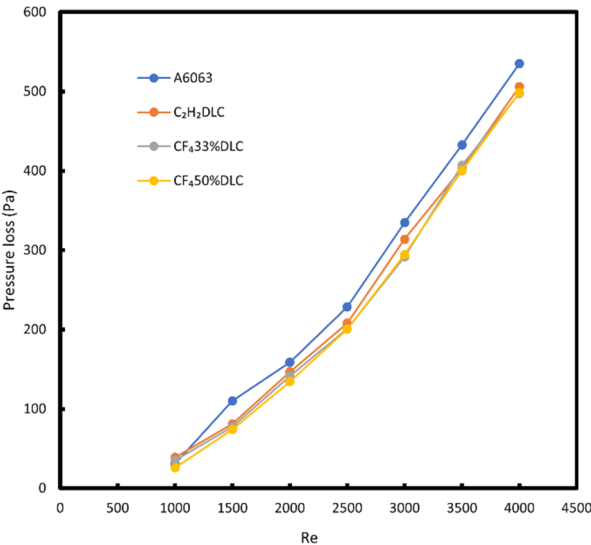


Fig. Relationship between pressure loss and Reynolds number.

ポリプロピレン糸用搬送ガイドに対する DLC コーティング

DLC Coating on Conveyor Guide of Polypropylene Yarn

東京電機大学¹, 泉工医科工業株式会社²

Tokyo Denki University¹, Senko Medical Instrument MFG. Co., Ltd.²

○(M1C) 小山 拓海¹, 瀧澤 健太郎¹, 桑名 克之², 遠藤 護², 金杉 和弥¹, 平栗 健二¹

°(M1C) Takumi Koyama¹, Kentaro Takizawa¹, Katsuyuki Kuwana²,

Mamoru Endo², Kazuya Kanasugi¹ and Kenji Hirakuri¹

E-mail: 24kmj15@ms.dendai.ac.jp



1. まえがき

糸の連続搬送装置では、糸道を安定に保つための搬送ガイドが備えられている。しかし、ポリプロピレン糸のような剛性の高い糸を繰り返し使用した場合、搬送ガイドの細穴が摩耗・変形し、糸道がズレる問題がある。そのため、定期的に搬送ガイドを交換する必要がある。本研究では、糸用搬送ガイドの長寿命化を目指し、耐摩耗性に優れる Diamond-like carbon (DLC) コーティングを検討した。

2. 実験方法

代表的な DLC 成膜法であるイオン化蒸着法を用いて、超硬搬送ガイドおよび分析用超硬基板上に DLC を 500 [nm]成膜した。その DLC の構造は Raman 分光分析、DLC 成膜前後の摩擦係数はボールオンディスク試験により確認した。ボールオンディスク試験の測定条件は、ISO/DIS 18535 規格^[1]を参考に、荷重 3 [N]、回転速度 5 [cm/s]、摩擦走行距離 50 [m]とした。また、ポリプロピレン糸の搬送試験を実施し、DLC 成膜前後の超硬搬送ガイド細穴の摩耗量（細穴径の変化率）を評価した。搬送試験は 97500 [m]実施した。

3. 実験結果

ボールオンディスク試験結果を Table 1 に、ポリプロピレン糸の搬送試験結果を Fig. 1 にそれぞれ示す。試験結果より、DLC 成膜前後で摩擦係数が約 1/7 に低下し、超硬搬送ガイド細穴の摩耗量が大幅に抑制されることを確認した。この結果からポリプロピレン糸の搬送ガイドに対する DLC コーティングの有効性を実証した。

Table 1 Friction coefficient of each sample

State	Friction coefficient
Without DLC coating	0.796
With DLC coating	0.119

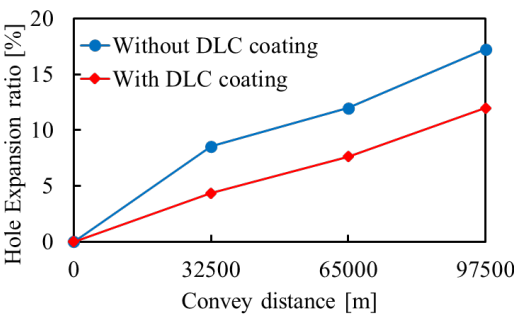


Fig.1 Convey result of each sample.

参考文献

[1] ISO 18535:2015, Diamond-like carbon films-Determination of friction and wear characteristics of diamond-like carbon films by ball-on disc method.

Cu/C 混合ターゲットスパッタリング法で作製した Cu-DLC のトライボロジー特性

Tribological Properties of Cu-DLC Prepared by Cu/C Mixed Target Sputtering Method

東京電機大学¹, 株式会社トッケン², ナノテック株式会社³

○(M2)瀧澤 健太郎¹, 平塚 傑工², 中森 秀樹³, 金杉 和弥¹, 平栗 健二¹

Tokyo Denki Univ.¹, Tokken Inc.², Nanotec Co. Ltd.³

○(M2)Kentaro Takizawa¹, Masanori Hiratsuka², Hideki Nakamori³,

Kazuya Kanasugi¹, Kenji Hirakuri¹

E-mail: 23kmj22@ms.dendai.ac.jp

【背景】Diamond-like carbon (DLC) 膜は、優れたトライボロジー特性を有することから、古くから機械部材に対する表面改質手段として応用されている[1]。一方、銅 (Cu) は高い抗菌性、抗ウイルス性を持つことから衛生材料として有用とされている。我々は、これら 2 つの材料を組み合わせた Cu-DLC に着目し、これまでに Cu/C 混合ターゲットスパッタリング法で作製した Cu-DLC 膜の良好な抗菌・抗ウイルス性能を確認している。本研究では、異なる Cu/C 混合ターゲット比率で作製した Cu-DLC 膜の銅含有量とトライボロジー特性の関係を評価した。

【実験方法】3 種類の Cu/C 混合ターゲット (Cu:C = 30:70, 40:60, 50:50) を用い、SUS304 基板上 Cu-DLC 膜をそれぞれスパッタリング成膜した。Cu-DLC 膜の構造と銅含有率、表面特性は、Raman 分光法、EPMA 分析、XPS 分析、AFM 分析を用いて評価した。また、トライボロジー特性は、ball-on disc 試験による摩擦係数評価を行った[2]。Ball-on disc 試験の条件は、大気中 (25℃, 21%RH) の無潤滑で Load = 3 [N]、Mileage = 200 [m]、Linear velocity = 5 [cm/s]、φ = 6 [mm] (SUS304 ボール) とした。

【結果】Cu-DLC 膜の EPMA、Ball-on disc 試験結果を Table 1 に示す。Table 1 より、Cu-DLC 膜の銅含有率は、ターゲット中の Cu 率 (Cu:C = 30:70, 40:60, 50:50) に依存して、40%、47%、54% と増加した。また、SUS304 基板 (未成膜) に比べ、Cu-DLC 膜を成膜することで大幅に摩擦係数が低下することを確認した。また、本実験の銅含有率範囲 (40~54%) では Cu-DLC 膜の摩擦係数に顕著な差は見られず、いずれも良好な摩擦係数が得られることが分かった。

Table 1 Copper content and Friction coefficient of each sample.

	SUS304 (Without Coating)	Cu-DLC (Cu:C = 30:70)	Cu-DLC (Cu:C = 40:60)	Cu-DLC (Cu:C = 50:50)
Cu [at%]	-	40.0	47.3	54.1
Average Friction coefficient	0.815	0.156	0.169	0.160

【謝辞】本研究は、JSPS 科研費 21K04667、24K08062 の助成を受けたものである。

【参考文献】

[1] J. Robertson, Mater. Sci. Eng. 37, (2022), 129-281.
[2] ISO 18535 “Diamond-like carbon films - Determination of friction and wear characteristics of diamond-like carbon films by ball-on-disc method”

非晶質炭素膜の電気絶縁性と表面特性に対する硫酸浸漬の影響

Effect of sulfuric acid immersion on the electrical insulation and surface properties of amorphous carbon films.

東京電機大学¹, 株式会社トッケン², ナノテック株式会社³

Tokyo Denki University¹, Tokken Inc.², Nanotec Corporation³

〇(M2)一條 瑛巴¹, 金杉 和弥¹, 平塚 傑工², 中森 秀樹³ 平栗 健二¹

〇(M2)Eito Ichijo¹, Kazuya Kanasugi¹, Masanori Hiratsuka², Hideki Nakamori³, Kenji Hirakuri¹

E-mail: 23kmj05@ms.dendai.ac.jp

1. まえがき

電子部品の更なる小型化や高機能化を目的に、高い電気絶縁性や耐腐食性を有する非晶質炭素膜コーティングが検討されている[1]。我々は、これまでに膜構造の異なる5種類の非晶質炭素膜(a-C、a-C:H、ta-C:H、PLC、GLC)について、少なくとも膜構造および耐電圧に対する硫酸耐性があることを確認している[2]。しかしながら、硫酸浸漬が非晶質炭素膜の表面特性に与える影響については十分に調査していない。そこで本研究では、硫酸浸漬前後の各種非晶質炭素膜の表面特性と電気絶縁性の関係について評価した。

2. 実験方法

異なる成膜装置を用いて、Si 基板上に5種類の非晶質炭素膜をそれぞれ作製した。非晶質炭素膜の光学定数は分光エリプソメトリー分析(測定波長:450~900 nm)、膜構造は532 nm レーザー Raman 分光分析、表面組成はMg Kα線 XPS 分析、表面形態はSEM 観察、電気絶縁性は直流絶縁耐電圧試験によって行った。浸漬に使用した液体は、硫酸溶液(37.4 %)を用い、48 時間実施した。

3. 実験結果

5種類の非晶質炭素膜は、光学的分類法(ISO 23216)波長550 nmの光学定数に基づいてa-C:H、PLC、GLCに分類された[3]。それら非晶質炭素膜の硫酸浸漬前後の表面組成(O1s/C1s比率)と電気絶縁性を図1、2に示す。その結果、水素を含む膜タイプ(Sampe1-3)において、硫酸浸漬後に表面酸化が進行する傾向が見られたものの、浸漬による電気絶縁性の明らかな変化は確認されなかった。また、SEM 画像においても、膜表面にピンホールや亀裂などの劣化は見られず、全ての非晶質炭素膜にて良好な硫酸耐性が示唆された。

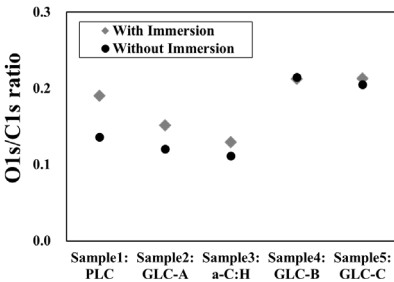


図1 硫酸浸漬前後の非晶質炭素膜のO1s/C1s比率

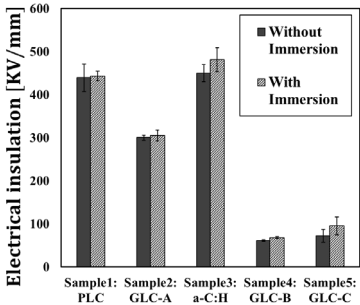


図2 硫酸浸漬前後の非晶質炭素膜の電気絶縁性

参考文献

[1] D. Nakajima et. al., Diamond-like carbon coating for effective electrical insulation of Cu and Al wires, Diam. Relat. Mater. 103 (2020) 107731
[2] 一條瑛巴, 平塚傑工, 金杉和弥, 光学定数に基づいて分類した非晶質炭素膜の電気絶縁性, 2023 年第 84 回応用物理学会秋季学術講演会,(2023), 20p-C402-16
[3] ISO 23216:2021, “Carbon based films – Determination of optical properties of amorphous carbon films by spectroscopic ellipsometry.”

6 薄膜・表面 | 一般セッション(口頭講演): 6.3 酸化物エレクトロニクス

[17p-D61-1~14] 6.3 酸化物エレクトロニクス

[17p-D61-1]

[The 56th Young Scientist Presentation Award Speech] Ultrathin Freestanding Membranes of Ferroelectric Hafnia

○Yufan Shen¹, Kousuke Ooe², Tomoaki Yamada^{3,4}, Shunsuke Kobayashi², Mitsutaka Haruta¹, Daisuke Kan¹, Yuichi Shimakawa¹ (1.Kyoto Univ. ICR, 2.JFCC, 3.Nagoya Univ, 4.Tokyo Tech. MDXES)

[17p-D61-2]

岩塩型NbOの自立膜アプローチによる超伝導誘起

○(M1)春木 啓佑¹、木村 凜太郎¹、神永 健一¹、丸山 伸伍¹、松本 裕司¹ (1.東北大工)

[17p-D61-3]

LaTiO₃エピタキシャル薄膜の輸送特性における基板と膜厚の影響○(M2)金 榮牛¹、相馬 拓人¹、吉松 公平¹、大友 明¹ (1.東工大物質理工)

[17p-D61-4]

ガスソース分子線エピタキシー法で作製したSrVO₃量子井戸の電界効果○高原 規行^{1,2}、高橋 圭²、十倉 好紀^{1,2,3}、川崎 雅司^{1,2} (1.東大院工、2.理研CEMS、3.東大東京カレッジ)

[17p-D61-5]

DyFeO₃/LaAlO₃/SrTiO₃ヘテロ界面における創発磁気輸送現象○(D)張 レイ飛¹、藤田 貴啓¹、川崎 雅司^{1,2} (1.東大院工、2.理研CEMS)

[17p-D61-6]

ニッケル酸ランタン薄膜のエピタキシャル成長および還元による酸素欠損型構造の作製

○河村 和哉¹、金子 健太¹、山中 悠生¹、金子 智^{2,1}、松田 晃史¹ (1.東工大物質理工、2.神奈川県産技総研)

[17p-D61-7]

Strain effects on electrochemical protonation in SrCoO_{2.5} epitaxial films○(D)Lingling Xie¹, Shuri Nakamizo², Takuya Majima², Daisuke Kan¹, Yuichi Shimakawa¹ (1.ICR., Kyoto Univ., 2.Dep. Nuc. Eng., Kyoto Univ.)

[17p-D61-8]

TiO₂/VO₂/TiO₂ヘテロ構造への電気化学的なプロトン挿入○藤 颯太¹、磯田 洋介¹、謝 玲玲¹、間嶋 拓也²、菅 大介¹、島川 祐一¹ (1.京大化研、2.京大院工)

[17p-D61-9]

界面水素結合形成が光触媒水分解反応に及ぼす影響

○(DC)林 仲秋^{1,2}、斉藤 晃¹、佐藤 宏祐¹、杉本 敏樹^{1,2} (1.分子研、2.総研大)

[17p-D61-10]

エピタキシャルY₃Fe₅O₁₂薄膜における成膜圧力の磁気ダンピングへの影響

○森 祐輔¹、上田 浩平^{1,2,3}、高藤 大悟¹、塩貝 純一^{1,3}、松野 丈夫^{1,2,3} (1.阪大理、2.阪大CSRN、3.阪大OTRISピン)

[17p-D61-11]

二層膜Pt/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃における一方向性磁気抵抗効果

○田中 天¹、上田 浩平^{1,2,3}、塩貝 純一^{1,3}、松野 丈夫^{1,2,3} (1.阪大理、2.阪大 CSRN、3.阪大OTRISピン)

[17p-D61-12]

λ相 Ti3O5 における温度誘起相転移の観測

○吉松 公平¹、中尾 裕則²、組頭 広志³ (1.東工大、2.KEK物構研、3.東北大多元研)

[17p-D61-13]

基板の表面粗さ制御によるVO₂薄膜の相転移温度の変調

○宮下 寛規¹、Sharad Sunil Mane²、服部 梓²、藤沢 浩訓¹、中嶋 誠二¹、大坂 藍^{1,2} (1.兵庫県大、2.阪大産研)

[17p-D61-14]

光電子ホログラフィによるW doped VO₂の局所構造決定

○大岸 勇太¹、橋本 由介²、松下 智裕²、孫 澤旭²、山田 翔梧²、山田 侑矢²、吉田 桃子²、村岡 祐治¹、脇田 高德¹、中村 匠汰¹、稲垣 翔哉¹、横谷 尚睦¹、山神 光平³ (1.岡山大基礎研、2.奈良先端大、3.JASRI)

Ultrathin Freestanding Membranes of Ferroelectric Hafnia

ICR, Kyoto Univ.¹, JFCC.², Nagoya Univ.³, MDXES, Tokyo Tech.⁴,

[○]Yufan Shen¹, Kousuke Ooe², Tomoaki Yamada^{3,4}, Shunsuke Kobayashi², Mitsutaka Haruta¹,

Daisuke Kan¹, Yuichi Shimakawa¹

E-mail: shen.yufan.65c@st.kyoto-u.ac.jp

Two-dimensional freestanding membranes, free from external factors such as substrate-induced effects, are promising for scientific research and device development. Freestanding membranes of materials in the most stable phase have been shown to exhibit their bulk equivalent physical properties. However, the properties of freestanding membranes made of materials in metastable phases have yet to be thoroughly explored. In this presentation, we demonstrate that freestanding membranes of Zr-substituted hafnia ($\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (HZO)) can maintain its metastable crystal structure and ferroelectric polarization even at a thickness of 1 nm.

To fabricate HZO membranes, We first deposited 1-nm-thick epitaxial $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (HZO) films on 45-nm-thick $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) buffered SrTiO_3 substrates, and then exfoliated HZO films from the substrates by etching LSMO buffer selectively in acid-based solutions. Fig. 1(A) shows the plane-view HAADF-STEM image of the 1-nm-thick HZO membrane. The hexagonal cation arrangement, whose interatomic distances between neighboring Hf/Zr atoms are homogeneous, agrees well with the simulated image of (111)-orientated metastable rhombohedral structure of hafnia (the inset of Fig. 1(A)), indicating the survival of the metastable rhombohedral phase in the HZO freestanding membrane without external supports. Off-field piezoelectric response obtained with piezoresponse force microscopy further confirms the ferroelectricity for 1-nm-thick HZO freestanding membranes (Fig. 1(B)). Clear phase hysteresis loops and butterfly amplitude curves stemming from the ferroelectric polarization reversal are seen. Our results indicate that the 1-nm-thick HZO freestanding membranes can maintain the metastable rhombohedral structure and ferroelectricity without external factors, demonstrating the scale-free ferroelectricity of hafnia membranes.

In this presentation, we will also show that the metastable rhombohedral phase evolves into another metastable orthorhombic phase when the membranes' thickness increases up to 5 nm, and discuss the evolution of metastable phases in ultrathin freestanding membranes of hafnia¹.

1. Yufan Shen, *et al*, *Nat. Commun*, in press, 2024

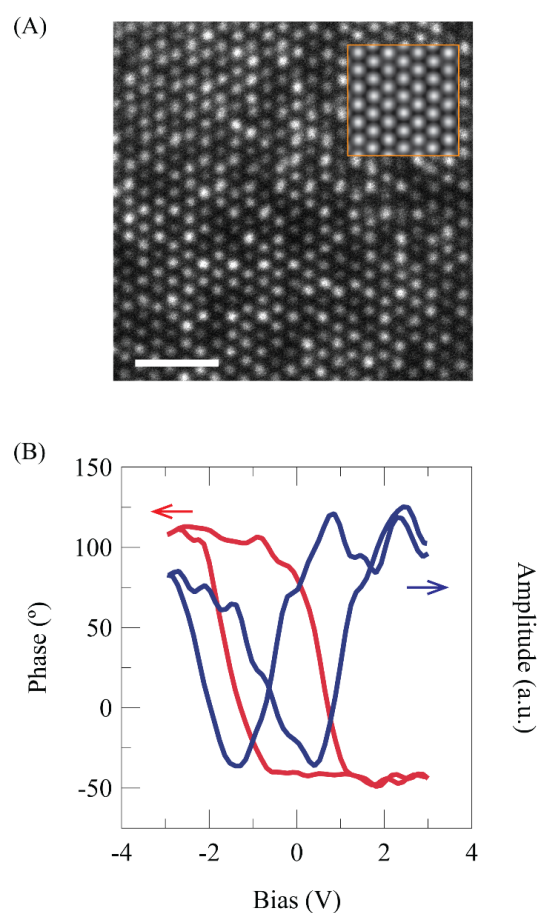


Fig. 1. (A) Plane-view STEM image of 1-nm-thick HZO membrane. The scale bar denotes 1 nm. The inset shows the simulated image of the (111)-orientated metastable rhombohedral structure of hafnia. (B) Off-field piezoelectric response of the 1-nm-thick HZO freestanding membrane at room temperature.

岩塩型 NbO の自立膜アプローチによる超伝導誘起

Superconductivity of thin film rock-salt NbO emerging in a free-standing state

東北大¹ ○(M1) 春木 啓佑¹, 木村 凜太郎¹, 神永 健一¹, 丸山 伸伍¹, 松本 祐司¹

Tohoku Univ.¹, Keisuke Haruki¹, Rintaro Kimura¹, Kenichi Kaminaga¹, Shingo Maruyama¹ and

Yuji Matsumoto¹

E-mail: haruki.keisuke.s6@dc.tohoku.ac.jp

一酸化ニオブ(NbO)は、最安定構造として Nb 原子と O 原子がそれぞれ 25%ずつ欠けた擬岩塩構造を持つことが知られている[1]. 一方、最近我々はパルスレーザ堆積法を用いて MgO(001)基板上に岩塩構造の NbO を薄膜合成することに成功した[2]. MgO 基板上的岩塩型 NbO 薄膜は 100 nm 以下の厚さでは圧縮歪によって正方晶系($c/a > 1$)となり、モット絶縁的挙動を示す. 一方、厚膜では圧縮歪が緩和されることで立方晶系に近い結晶構造($c/a \sim 1$)となり、超伝導転移を伴う金属的挙動を示す. 本研究では基板に起因する超伝導抑制を克服するため、水溶性犠牲層 Ba₃Al₂O₆ (BAO)を導入した自立膜アプローチ[3]により絶縁的な岩塩型 NbO の超伝導化に成功したので報告する.

MgO (001)基板上に 30 nm の BAO 薄膜と 100 nm の NbO 薄膜を堆積し、NbO/BAO/MgO の積層膜を作製した. また、別の MgO (001)基板上に 100 nm の NbO 薄膜を同時に堆積することで、NbO/MgO の単層膜も作製した. 面外 XRD パターン(Fig.1)から、NbO 薄膜と BAO 薄膜はそれぞれ c 軸配向で成長し、NbO の 001, 003 のピークは観察されず、NbO 薄膜は BAO 膜上でも岩塩構造で成長していた. 積層膜から剥離した NbO 自立膜では NbO の 002 緩和ピークのみが観測され、BAO 膜界面付近の格子歪が緩和されたことがわかる. ゼロ磁場冷却(ZFC)過程における面内磁化の温度依存性(Fig.2)を見ると、NbO/MgO 膜とは対照的に、NbO 自立膜では $T_c = 5.8$ K 以下で磁気遮蔽効果が明瞭に観測された. 磁場中冷却過程でも T_c 以下でマイスナー効果が観測されたことから、自立膜アプローチによる格子緩和によって超伝導が誘起されたことがわかる. 当日の講演では、電気輸送特性についても議論する.

[1] W. W. Schulz *et al.*, *Phys. Rev. B* **46**, 14001 (1992).

[2] R. Kimura *et al.*, *Chem. Mater.* **36**, 5028-5036 (2024).

[3] P. Singh *et al.*, *ACS Appl. Electron. Mater.* **1**, 1269-1274(2019).

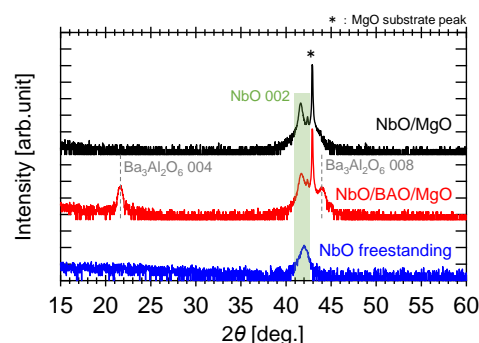


Fig.1: Out-of-plane XRD patterns for NbO/MgO (black), NbO/BAO/MgO (red), and freestanding NbO (blue) film samples.

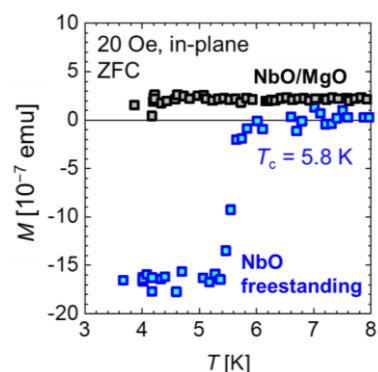


Fig.2: Temperature dependences of the in-plane magnetization for the NbO/MgO and NbO freestanding samples.

LaTiO₃ エピタキシャル薄膜の輸送特性における基板と膜厚の影響

Impacts of substrates and thickness on transport properties of LaTiO₃ epitaxial films

東工大物質理工¹, °(M2)金 榮牛¹, 相馬 拓人¹, 吉松 公平¹, 大友 明¹

Tokyo Tech., Dept. Chem. Sci. Eng.¹, °(M2)Yeongwoo Kim¹, Takuto Soma¹, Kohei Yoshimatsu¹,

Akira Ohtomo¹

E-mail: kim.y.aj@m.titech.ac.jp

【緒言】ペロブスカイト型酸化物 LaTiO₃ (LTO) は 3d¹ の電子配置をもつ反強磁性絶縁体であり, -0.05 の電子フィリングのずれにより 0.1 eV の Mott ギャップが消失して金属化することが知られている[1]. 一方で, 電子フィリングを保ったままエピタキシャル歪みによってバンド幅を制御し, Mott 転移を引き起こす試みが検討されてきた[2,3]. 本研究では, 膜厚を変化させた LTO 薄膜を種々の基板上に成長させ, LTO の輸送特性を調査したので報告する.

【実験】厚さが約 4 nm, 50 nm の (110) 配向 LTO 薄膜を (110) DyScO₃ (DSO), (110) YAlO₃ (YAO), (001) LaAlO₃ (LAO) 基板上にパルスレーザ堆積法を用いて作製した (Fig. 1). 作製中に反射高速電子線回折法を用いて二次元成長を確認するとともに, 厚さを制御した. 面内の電気抵抗率の温度依存性を測定し, 輸送特性を評価した.

【結果と考察】Fig. 2 に各試料の電気抵抗率の温度依存性を示す. 厚さが 50 nm の薄膜は, 基板に依らずバルクと近い絶縁体的な振舞いを示した. 一方で, YAO 基板上に作製した厚さが 4 nm の薄膜は金属的な振舞いを示した. このことは, LTO に比べて格子定数が最も小さな (7%) YAO 基板から受ける面内圧縮歪みで電子状態が変調された可能性を示唆している[3]. 加えて, 表面酸化の影響が 4 nm の薄膜では無視できなくなる可能性も示唆される. 講演では, 面内圧縮歪みや表面酸化の度合いを詳細に評価し, それらが輸送特性に及ぼす影響について議論する.

[1] Y. Tokura *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2126 (1993), [2] T. Katase *et al.*, *Adv. Sci.* **8**, 2102097 (2021), [3] C. He *et al.*, *Phys. Rev. B* **86**, 081401(R) (2012).

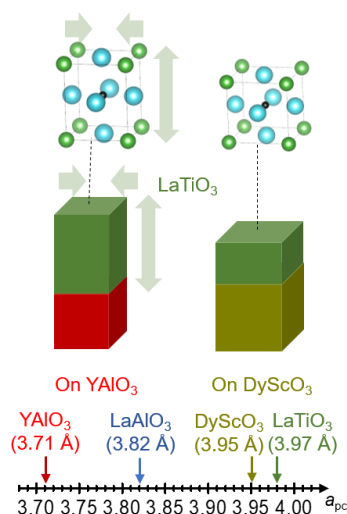


Fig. 1 Schematic illustration of the epitaxial configuration for LaTiO₃ films grown on DyScO₃ and YAlO₃ substrates (top) and pseudocubic lattice parameters (bottom).

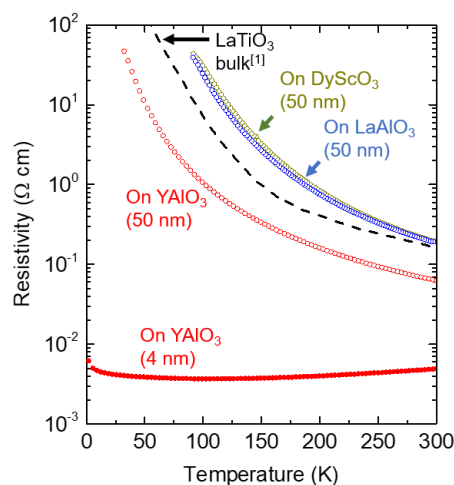


Fig. 2 Temperature dependence of the resistivity for LaTiO₃ films with various substrates and thickness.

ガスソース分子線エピタキシー法で作製した SrVO_3 量子井戸の電界効果

Field effect of SrVO_3 quantum well structures grown by gas-source MBE

東大院工¹, 理研 CEMS², 東大東京カレッジ³ ○高原規行^{1,2}, 高橋圭², 十倉好紀^{1,2,3}, 川崎雅司^{1,2}

Dept. of Appl. Phys., Univ. of Tokyo¹, RIKEN CEMS², Tokyo College, Univ. of Tokyo³

○Noriyuki Takahara^{1,2}, Kei S. Takahashi², Yoshinori Tokura^{1,2,3}, Masashi Kawasaki^{1,2}

E-mail: takahara@kws.k.u-tokyo.ac.jp

【背景】 SrVO_3 (SVO)は典型的な強相関金属である。これまでの研究で、超薄膜化による電子の閉じ込め効果で二次元 Mott 絶縁体に転移し[1]、その二次元 Mott 絶縁体は La 置換による電子ドープで絶縁体から金属へと相転移することを明らかにした [2,3]。しかし、La ドナーはイオン化不純物としても働くため、電子相関と不純物散乱の影響とを切り分けてフィリング制御による移動度の変化を議論することが困難である。本研究では、ガスソース分子線エピタキシー法により超高品質 SVO 量子井戸薄膜を SrTiO_3 (STO)基板上に作製し、元素置換ではなく STO 基板をゲート絶縁体として用いた電界効果による電子ドープを行うことで、不純物の影響を排した 2 次元 Mott 絶縁体におけるフィリング制御の研究を行った。

【実験と結果】ガスソース分子線エピタキシー法により SVO 膜厚(n unit cell (u.c.))を変化させた量子井戸構造 $\text{STO}(5 \text{ u.c.})/\text{SVO}(n \text{ u.c.})/\text{STO}(5 \text{ u.c.})$ を $\text{STO}(001)$ 基板上に作製した。図 1(a)にそれぞれのシート抵抗の温度依存性を示す。10 u.c.では金属伝導を示すが、6~7 u.c.を境に薄い側で絶縁体へと相転移した。図 1(b)に、SVO(5 u.c.)についてバックゲート電圧を印加した際のシート伝導度 G の変化比 $\Delta G/G(0 \text{ V})$ を示す。 $V_G = \pm 180 \text{ V}$ で伝導度が 100%程度と大きな変化を示した。このモット絶縁体近傍の SVO 量子井戸のキャリア密度($\sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)に対して、STO バックゲート $V_G = \pm 180 \text{ V}$ で低温において得られるシートキャリア密度の変化量はその僅か 1%程度である。従ってこの伝導度の大きな変化比は、キャリア密度制御に付随して電子移動度が著しく変化していることを示唆しており、モット絶縁体の特徴を捉えている。本講演では、様々な膜厚の SVO 量子井戸のバックゲート特性も併せて詳細な議論を行う。

[1] K. Yoshimatsu *et al.*, PRL **104** (2010).

[2] K. S. Takahashi *et al.* APL Mater. **10** (2022).

[3] K. S. Takahashi *et al.* PRB. **109** (2024).

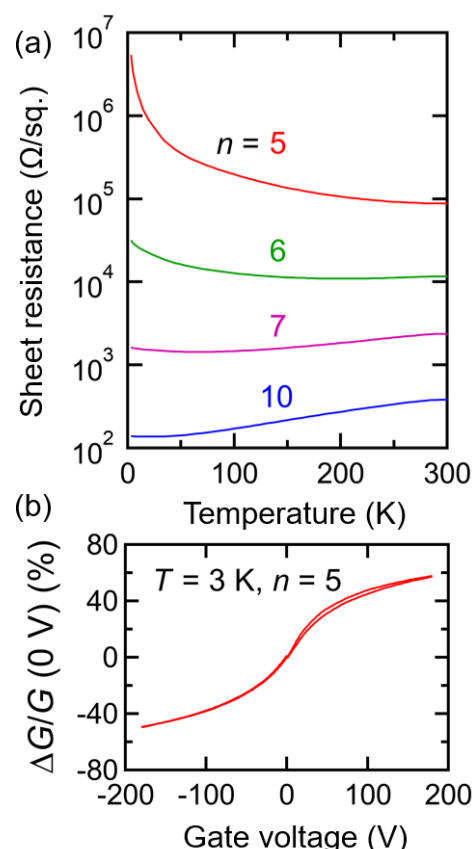


Fig. 1(a) Temperature dependence of sheet resistance for SVO quantum wells with thickness $n = 5 \sim 10$ u.c.. (b) Gate voltage dependence of sheet conductance change ratio for SVO (5 u.c.) at $T = 3 \text{ K}$.

DyFeO₃/LaAlO₃/SrTiO₃ ヘテロ界面における創発磁気輸送現象

Emergent magnetic transport at the heterointerface of DyFeO₃/LaAlO₃/SrTiO₃

東大院工¹, 理研 CEMS², °(D)張 レイヒ¹, 藤田 貴啓¹, 川崎 雅司^{1,2}

The Univ. of Tokyo¹, RIKEN CEMS², °Lingfei Zhang¹, Takahiro C. Fujita¹, Masashi Kawasaki^{1,2}

E-mail: zhang@kws.k.u-tokyo.ac.jp

【背景】非共面的なスピン構造を持つ磁性金属では、その特異的なスピン構造が創発磁場として伝導電子に作用し、トポロジカルホール効果と呼ばれる創発磁気輸送現象を引き起こす。創発磁場は巨大な実効磁場に相当することから、創発磁場によるトポロジカルホール効果の量子化が長らく期待されてきたが、現在まで実現に至っていない。その一因として、従来の主な研究対象である金属磁性体はキャリア濃度が高く、移動度が低いことが挙げられる。この課題に対する解決策として、我々は磁性と伝導性を独立に変調できるように、「非共面的なスピン構造を持つ磁性絶縁層」と「常磁性伝導層」から構成される、機能分離されたヘテロ構造を着想した。実際に、パイクロア型酸化物 Dy₂Ti₂O₇/Bi₂Ru₂O₇ [1]とペロブスカイト型酸化物 DyFeO₃/CaRuO₃ [2]のヘテロ界面においてトポロジカルホール効果を観測し、創発磁場の界面伝播を実証してきた。本発表では、LaAlO₃/SrTiO₃ 界面に現れる 2 次元電子に着目し、その上に非共面的なスピン構造を持つ DyFeO₃ を堆積した DyFeO₃/LaAlO₃/SrTiO₃ (DFO/LAO/STO) ヘテロ界面構造の磁気輸送特性を報告する。低キャリア濃度・高移動度の 2 次元電子ガスと創発磁場の界面伝播を組み合わせることで、トポロジカルホール効果の巨大化を試みた。

【実験と結果】パルスレーザー堆積法により STO(001) 基板上に DFO/LAO/STO ヘテロ界面構造を作製した。反射高速電子線回折法を用いて LAO と DFO の厚さを制御した。2 K における磁気輸送測定では、DFO 中の Fe³⁺ の磁気転移に対応する 3 T 付近において、負の磁気抵抗 (Fig. 1(a)) および特徴的な折れ曲がりを伴うホール抵抗 (Fig. 1(b)) が観測され、伝導電子と磁性の間の相互作用が強く示唆された。さらに、ホール抵抗から 7-9 T の範囲を線形フィッティングして正常ホール効果を差し引いた結果、トポロジカルホール効果とみられる成分が 2 T 以上で誘起され (Fig. 1(c))、9 T において 15% に達する巨大なホール角を持つことが明らかになった。

[1] M. Ohno *et al.*, *Sci. Adv.* **10**, eadk6308 (2024),

[2] T. C. Fujita *et al.*, arXiv:2406.10460

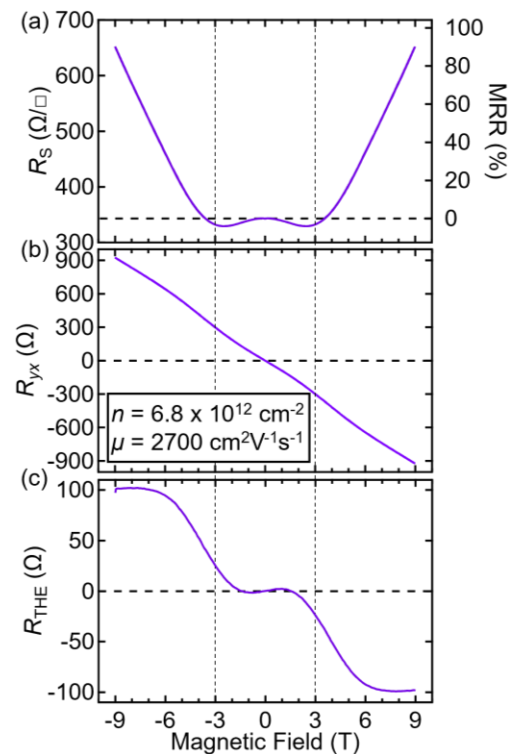


Fig. 1 Magnetic field dependence of (a) sheet resistance and magnetoresistance ratio, (b) Hall resistance, and (c) topological Hall resistance of DyFeO₃/LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructure at 2 K.

ニッケル酸ランタン薄膜のエピタキシャル成長 および還元による酸素欠損型構造の作製

Epitaxial growth and reduction of lanthanum nickelate thin films
to oxygen-deficient structures.

東工大物質理工¹, 神奈川県産技総研²

○河村和哉¹, 金子健太¹, 山中悠生¹, 金子智^{2,1}, 松田晃史¹

Tokyo Tech¹, KISTEC²

○Kazuya Kawamura¹, Kenta Kaneko¹, Yuki Yamanaka¹, Satoru Kaneko^{2,1}, Akifumi Matsuda¹

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

【はじめに】 Ruddlesden-Popper(RP)型ニッケル酸ランタン($\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$)は岩塩型 LaO 層と n 個の連続したペロブスカイト型 LaNiO_3 層が交互に積層した構造を有する強相関電子系酸化物である。近年では、 $\text{LaNiO}_3(n=\infty)$ 薄膜のトポタクティック還元により作製された Sr:LaNiO_2 薄膜において、 $T_c \sim 15$ K で超伝導転移を示すことが報告された^[1]。これはペロブスカイト構造内の NiO_6 八面体の頂点酸素が欠損し、Ni イオンを中心とした平面配位構造になり、これが銅系超伝導酸化物の Cu イオンと同じ d^9 電子配置をとるためと考えられている^[2]。一方、LaO 層を含む多層型の RP 型 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ 結晶($n=2,3$ など)の還元相も同様の平面配位構造を有するが、報告は僅少である^[3]。 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ は次数 n の増加に伴う導電性の向上が報告されており、還元相においても多層型の結晶を用いて物性の相関を見出すことにより、平面配位構造をもつ層状酸化物薄膜の物性制御と応用への貢献が期待できる^[4]。本研究では、RP 型結晶の還元相である $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{2n+2}$ 薄膜の作製を目的とし、前駆体薄膜のエピタキシャル成長と還元熱処理による構造変化を検討した。

【実験と結果】 本研究では、 $n=2$ の $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (001)エピタキシャル薄膜を KrF エキシマレーザー ($\lambda=248$ nm)、および $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 焼結体ターゲットを用いたパルスレーザー堆積法 (PLD)により、 LaAlO_3 (100)基板上に作製した。レーザーフルエンスを $E \sim 1.0$ J/cm²、基板温度を 680℃として、10 Pa の O_2 気流中で成膜した。得られた薄膜は大気圧の H_2 フロー中で熱処理を行った。Fig.1(a)は熱処理前後の XRD ($2\theta/\omega$) 測定の結果であり、いずれも $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7\{001\}$ 配向していた。Fig.1(b)は $45^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ 範囲の拡大図であり、 H_2 熱処理後に $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7\{001\}$ 回折の高角度側へのシフトから、 NiO_6 八面体の頂点酸素の欠損が示唆された。Fig.2 は成膜直後の XRD (φ) 測定の結果であり、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (001)薄膜が基板に対して面内 45° 回転してエピタキシャル成長したことを示した。講演では、物性・構造相関の考察に加え、水素化金属を用いた還元熱処理についても報告する。

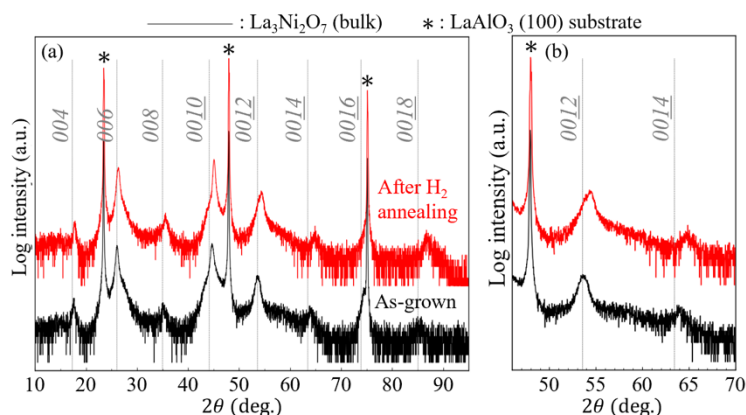


Fig.1 XRD $2\theta/\omega$ scan results of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ thin films as-grown by PLD and after H_2 -flow-annealing.

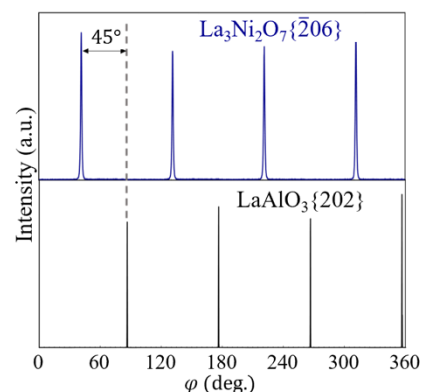


Fig.2 φ -scan results of as-grown $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7(001)$ film on $\text{LaAlO}_3(100)$ substrate.

[1] M. Osada et al., *Adv. Mater.*, 2021, **33**, 2104083.

[2] H. Sun et al., *Nature*, 2023, **621**, 493.

[3] V. V. Poltavets et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9050-9051.

[4] S. Takahashi et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 93, 2329-2333 (2010).

Strain effects on electrochemical protonation in SrCoO_{2.5} epitaxial films

ICR, Kyoto Univ.¹, Dep. Nuc. Eng., Kyoto Univ.²

°(D) Lingling Xie¹, Shuri Nakamizo², Takuya Majima², Daisuke Kan¹, Yuichi Shimakawa¹

E-mail: xie.lingling.88p@st.kyoto-u.ac.jp

Electrochemical protonation of transition metal oxides involves proton diffusions in oxides' lattices. Therefore, deformations and distortions in oxides' lattices would influence their protonation. Given that epitaxially growing oxides and imposing strain through interfacial structural mismatch often modify oxides' structural properties, epitaxial strain is expected to affect protonation and even enhance proton accumulation in oxides. Here, we electrochemically protonated the brownmillerite SrCoO_{2.5}(SCO) films epitaxially grown on various substrates with different lattice constants and investigated how epitaxial strain influences the protonation and proton accumulation in SCO films.

We grew (001)-oriented SrCoO_{2.5} epitaxial films on (001) SrTiO₃ (STO), (001) (LaAlO₃)_{0.3}(SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O₃)_{0.7} (LSAT), (110) NdGaO₃ (NGO), and (001) LaAlO₃ (LAO) substrates by pulsed laser deposition. Based on the lattice constants of bulk SCO and the substrates' materials, the lattice mismatch increases as STO < LSAT < NGO < LAO. From reciprocal space mapping measurements, we confirmed that as-grown films on STO, LSAT, and NGO substrates were strained while those on LAO underwent lattice relaxation. To electrochemically inject protons and protonate SCO films, we fabricated transistor structures with channel layers of SCO films and gate layers of proton-conducting Nafion membranes^[1] and applied sequences of gate voltage pulses of + 3.5 V for 30 minutes. Figure 1a shows X-ray 2θ/θ diffraction patterns for as-grown and protonated SCO films. The reflections indicated with asterisks originate from substrates (b) ERDA spectra for the protonated SCO films. The contributions of H accumulated inside the films and of H adsorbed on the film surfaces are also shown.

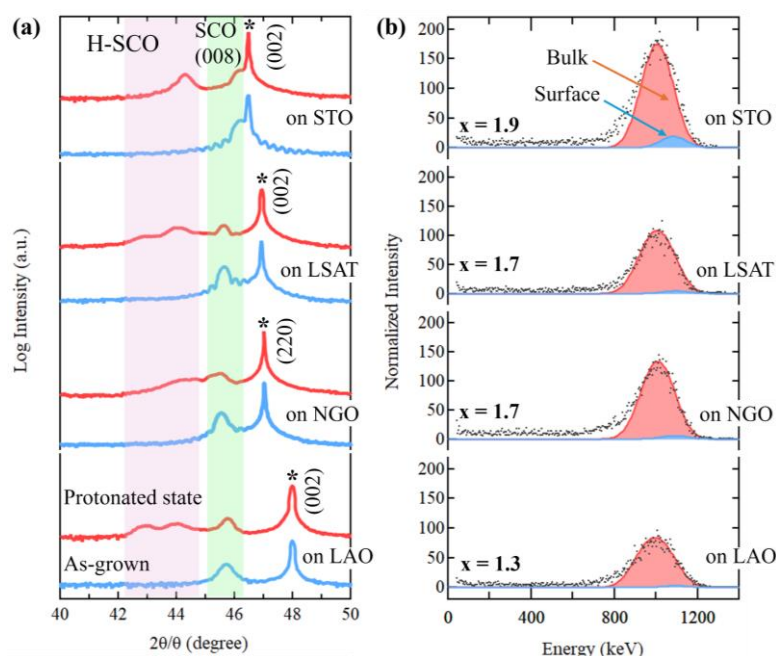


Figure 1 (a) X-ray 2θ/θ profiles for as-grown and protonated SCO films. The reflections indicated with asterisks originate from substrates (b) ERDA spectra for the protonated SCO films. The contributions of H accumulated inside the films and of H adsorbed on the film surfaces are also shown.

Regardless of the magnitude of lattice mismatch, additional reflections from a protonated phase of SCO films are seen at 2θ~44°. We also carried out elastic recoiled detection analysis (ERDA) characterization and determined the proton concentration electrochemically accumulated in SCO films. The results are shown in Figure 1b. While H atoms recoiling forward from all the films were detected, the concentration of the accumulated protons inside the films was found to decrease with increasing the lattice mismatch: x = 1.9 (per the unit cell of SCO, H_xSrCoO_{2.5}) for films on STO to 1.3 for those on LAO. The results highlight that the epitaxial strain effects play a role in the protonation of SCO. In this presentation, I will also discuss the influence of lattice relaxation on the protonation of SCO films.

[1] Y. Isoda et al. Appl. Phys. Lett. **120**, 091601 (2022)

TiO₂/VO₂/TiO₂ ヘテロ構造への電気化学的なプロトン挿入

Electrochemical proton insertion into TiO₂/VO₂/TiO₂ heterostructures

京大化研¹, 京大院工² ○(M2) 藤 颯太¹, 磯田 洋介¹, 謝 玲玲¹, 間嶋 拓也², 菅 大介¹, 島川 祐一¹

ICR, Kyoto Univ.¹, Kyoto Univ.², ○S. Fuji¹, Y. Isoda¹, L. Xie¹, T. Majima², D. Kan¹, Y. Shimakawa¹

E-mail: fuji.souta.62c@st.kyoto-u.ac.jp

電気化学的なプロトンの脱挿入は、遷移金属酸化物など機能性物質の構造特性や物性を不揮発にかつ可逆的に変調するのに有用な手法である。酸化物を構成要素としたヘテロ構造や積層構造に対して、プロトンを蓄積することで新奇物質や新物質相が開拓できると期待できる。一方、ヘテロ構造におけるプロトン拡散や蓄積はよくわかっていない。そこで、本課題では、ルチル構造を持つ VO₂ 薄膜への電気化学的なプロトン挿入に対して、TiO₂ キャップ層とプロトン挿入時の温度が及ぼす影響について検証した。

パルスレーザー堆積法(PLD)を用いて TiO₂(001)基板上に VO₂(厚さ 35~40 nm)と TiO₂(厚さ 3 nm)とを連続して堆積することで、TiO₂/VO₂/TiO₂ ヘテロ構造を作製した。作製したヘテロ構造に対して電気化学的にプロトンを挿入するために、ヘテロ構造試料をチャンネルとし、プロトン伝導性を持つ電解質である Nafion 膜をゲート層とした電界効果トランジスタ構造を作製した。30℃および 80℃において、+3.5V のゲート電圧を 30 分間印加しプロトン注入を行ったヘテロ構造の X 線 2θ/θ 回折パターンを Figure 1 に示す。どちらの試料からもプロトンを含有了 H_xVO₂ に由来すると考えられる新しい回折ピークが観測された。つまりプロトンは TiO₂ キャップ層を通過して VO₂ 薄膜中へ挿入されていることがわかる。また、弾性反跳検出分析(ERDA, Figure 2)から、30℃でプロトン注入した試料におけるプロトン蓄積量は $x = 0.13$ であり、80℃の場合には $x = 0.53$ まで増加することが分かった。80℃ではヘテロ構造におけるプロトン拡散が促進された結果、プロトン蓄積量が増加し、H_xVO₂ の格子定数も伸長したと理解できる。

当日はプロトン注入に伴う VO₂ 層の電気抵抗変化も含めて、ヘテロ構造におけるプロトン拡散および蓄積を議論する。

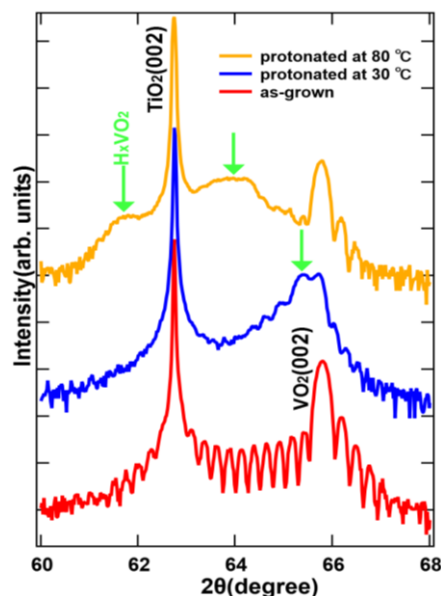


Figure 1: XRD diffraction patterns of as-grown and protonated TiO₂/VO₂/TiO₂ heterostructures.

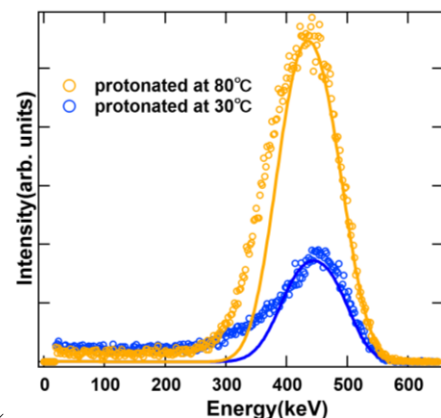


Figure 2: ERDA spectra for TiO₂/VO₂/TiO₂ heterostructures protonated at 30 and 80 °C. Solid lines indicate the contribution from the hydrogen accumulated in the heterostructure, which were determined by fitting the ERDA spectra.

界面水素結合形成が光触媒水分解反応に及ぼす影響

Effects of Interfacial Hydrogen bond Formation on Photocatalytic Water Splitting

分子研¹, 総研大² ○(DC)林仲秋^{1,2}, 斎藤晃¹, 佐藤宏祐¹, 杉本敏樹^{1,2}

IMS¹, SOKENDAI², °(DC)Zhongqiu Lin^{1,2}, Hikaru Saito¹, Hiromasa Sato¹, Toshiki Sugimoto^{1,2}

E-mail: lin@ims.ac.jp

[背景・目的] 半導体光触媒による水分解反応は、バンドギャップ以上の光エネルギーを照射することで生じた光励起キャリアを原動力とし、光触媒表面に吸着している水分子の酸化還元反応を引き起こす。この反応は室温で進行し、CO₂などの温室効果ガスが発生しないため、グリーン水素の製造において重要な技術である。これまでの研究では、光吸収効率の向上と光励起キャリアの効果的な拡散を指向した半導体材料の開発に重点が置かれてきた[1-2]。一方で、反応は光触媒表面で行われ、表面に吸着する水分子は、強弱の異なる水素結合構造（水分子の向きや距離）を示す。表面吸着水分子の構造によって光励起キャリアを受け取る効率が大きく変化することが示唆されている[3]。そのため、本研究はミクロな表面水分子の水素結合構造とマクロな反応活性の関係性を明らかにし、吸着水分子を戦略的に制御・最適化することで、高効率な光触媒反応の実現を目指す。

[問題点・解決方法] 一般に、水分子のOH伸縮振動数は水素結合構造を敏感に反映することが知られている。しかし、従来の光触媒の研究は水中環境で行われることが一般的であり[1-2]、界面数分子層の吸着水の極薄膜に対する計測が困難なためである。この点を克服するため、本研究ではFig.1に示すように、水蒸気雰囲気下で反応活性評価と赤外(IR)分光計測を行う[4]。水蒸気環境ではバルク液体水が存在しないため、吸着水に対して直接赤外分光計測が可能である、さらに、水蒸気圧力を調整することで吸着水の層数を制御できる。この方法を用いて、我々は水素結合の形成が反応活性に重要な役割を担うこと示した。さらに光触媒表面の違いによる吸着水分子の構造とその反応活性への影響を解明した。

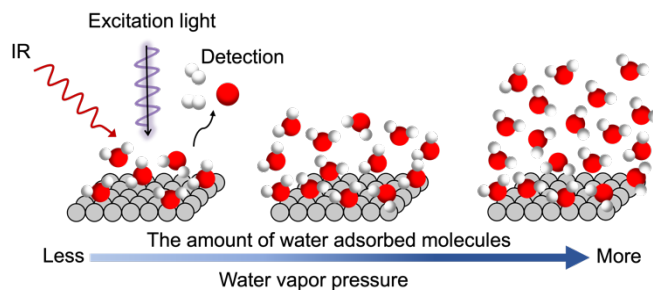


Figure 1. Schematic depiction of our experimental method

[参考文献]

- [1] J. Schneider *et al.*, *Chem. Rev.*, **114**, 9919 (2014)
- [2] Q. Wang and K. Domen, *Chem. Rev.*, **120**, 919 (2020)
- [3] K. Shirai *et al.*, *Nano Lett.*, **16**, 1323 (2016)
- [4] Z. Lin *et al.*, under review

エピタキシャル $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜における成膜圧力の 磁気ダンピングへの影響

Impact of deposition pressure on magnetic damping in epitaxial $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ films

阪大理¹, 阪大 CSRN², 阪大 OTRI スピン³

○(M2) 森 祐輔¹, 上田 浩平^{1,2,3}, (M1) 高藤 大悟¹, 塩貝 純一^{1,3}, 松野 丈夫^{1,2,3}

Dept. of Phys., Osaka Univ.¹, CSRN, Osaka Univ.², OTRI-Spin, Osaka Univ.³

○Yusuke Mori¹, Kohei Ueda^{1,2,3}, Daigo Takafuji¹, Junichi Shioagai^{1,3}, Jobu Matsuno^{1,2,3}

E-mail: mori@interface.phys.sci.osaka-u.ac.jp

近年スピントロニクス分野において、量子化されたスピン波であるマグノンを活用した省電力磁気デバイス開発が興味深い研究対象になっている。マグノンの長距離輸送のためには、磁化運動における磁気ダンピング定数が重要なパラメータとなる。磁性絶縁体酸化物 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG)は、一般的な強磁性金属に比べて小さな磁気ダンピング定数を有することから、有望なマグノンデバイス材料として盛んに研究されている。先行研究では、磁気ダンピング定数が YIG 薄膜成膜時のアルゴン Ar 圧に強く依存することが報告されているが [1]、その微視的な機構は明らかとなっていない。本講演では、YIG 薄膜の格子定数と磁気ダンピングの相関について報告する。

我々は以前、マグネトロンスパッタ法を用いた YIG 薄膜の合成において、室温で堆積した後、大気中アニールすることにより結晶化に成功した [2]。本研究では、同様の方法を用いて、堆積時の Ar 圧 P_{Ar} が異なる YIG 薄膜を $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG)(111)基板上に作製した。格子定数と磁気ダンピング定数の評価には、X 線回折と強磁性共鳴法をそれぞれ用いた。Fig. 1(a)に、 $P_{\text{Ar}} = 3.0$ Pa で成膜した YIG 薄膜の(642)近傍の逆格子空間マッピングを示す。バルクの YIG と GGG の格子不整合が 0.06%と小さいことを反映して、YIG 薄膜の回折ピークが GGG 基板と重なっているが、YIG の膜厚フリンジが GGG 基板の垂直方向に観測されたことから、コヒーレントなエピタキシャル成長を確認した。Fig. 1(b)(c)に、薄膜の面直格子定数 a_{OOP} と磁気ダンピング定数 α の P_{Ar} 依存性を示す。 $P_{\text{Ar}} > 2$ Pa では a_{OOP} と α は一定値を示す一方、 $P_{\text{Ar}} \leq 2$ Pa では P_{Ar} の低減に伴い a_{OOP} の減少と α の増大が観測された。これより YIG 薄膜において組成ずれに起因する格子欠陥が、磁気ダンピングに強い影響を及ぼすことが示唆される。

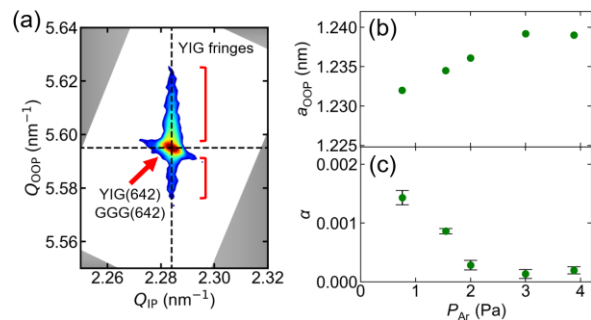


Fig. 1 (a) Reciprocal space mapping of epitaxial YIG(111) film grown at 3.0 Pa. OOP and IP represent the out-of-plane and the in-plane directions, respectively. (b) OOP lattice constant and (c) damping constant of the YIG films as a function of P_{Ar} .

[1] H. Chang *et al.*, IEEE Magn. Lett. **5**, 4 (2014).

[2] K. Fukushima *et al.*, Appl. Phys. Lett. **121**, 232403 (2022).

二層膜 Pt/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ における一方向性磁気抵抗効果 Unidirectional magnetoresistance in Pt/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ bilayer

阪大理¹, 阪大 CSRN², 阪大 OTRI スピン³

(M2)田中 天¹, 上田 浩平^{1,2,3}, 塩貝 純一^{1,3}, 松野 丈夫^{1,2,3}

Dept. of Phys., Osaka Univ.¹, CSRN, Osaka Univ.², OTRI-Spin, Osaka Univ.³

✉Ten Tanaka¹, Kohei Ueda^{1,2,3}, Junichi Shiogai^{1,3}, Jobu Matsuno^{1,2,3}

E-mail: tanaka@interface.phys.sci.osaka-u.ac.jp

近年では、スピン流を積極的に活用したスピントロニクスに関連した磁気輸送現象が注目を集めている。特に、巨大磁気抵抗効果やトンネル磁気抵抗効果の発見により、磁気センサや磁気記録媒体の性能が飛躍的に向上してきた。最近では、強磁性層と非磁性層から構成される二層膜において、電流-スピン流変換に起因する一方向性磁気抵抗効果 (UMR) [1]が注目されている。UMR は、強磁性層の磁化と非磁性層を流れる電流の向きが成す角 φ に対して $\sin\varphi$ に比例した抵抗変化を示す現象であり、磁化反転現象において磁化方向を検出する手法として期待されている。しかし、UMR を活用したデバイスの実現に向けて、精力的に研究されてきた磁性金属膜や磁性半金属における UMR の増強が必須である。そこで、新たな候補物質として超巨大磁気抵抗効果を発現するペロブスカイト型マンガン酸化物 La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ (LSMO) [2]に注目した。本講演では、LSMO における UMR について報告し、磁化方向検出の可能性を議論する。

はじめに、(LaAlO₃)_{0.3}(SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O₃)_{0.7}(001)基板上に、パルスレーザー堆積法を用いて LSMO のエピタキシャル薄膜を作製した。次に、LSMO 上にスピン流生成源として Pt 薄膜をスパッタ法で蒸着し、Pt/LSMO の二層膜構造を作製した。この二層膜構造を、フォトリソグラフィ及び Ar ミリングを用いてホールバー形状に加工した [Fig.1(a)]。Fig.1(b)に外部磁場 $B = 1.2$ T 及び交流電流 $I_{ac} = 3.0$ mA を印加した時の二倍波縦抵抗 (R^2) の面内磁場角度(φ)依存性を示す。 R^2 が $\sin\varphi$ に依存する明瞭な UMR 信号が得られた。その振幅 $\Delta R^{2\omega} = 82.7$ m のうち、二倍波横抵抗測定から評価した熱起電力の寄与 $R_{VT}^{2\omega} = 8.2$ m を除くことで、スピン流由来の寄与 $R_{UMR}^{2\omega} = 74.5$ m が見積もられた。これより、二層膜 Pt/LSMO では、スピン流由来の寄与が支配的であることが明らかになった。当日は、UMR の外部磁場・電流依存性についての詳細を議論する。

[1] C. O. Avci *et al.* Nat. Phys. **11**, 570 (2015). [2] A. Urushibara *et al.* Phys. Rev. B **51**, 14103 (1995).

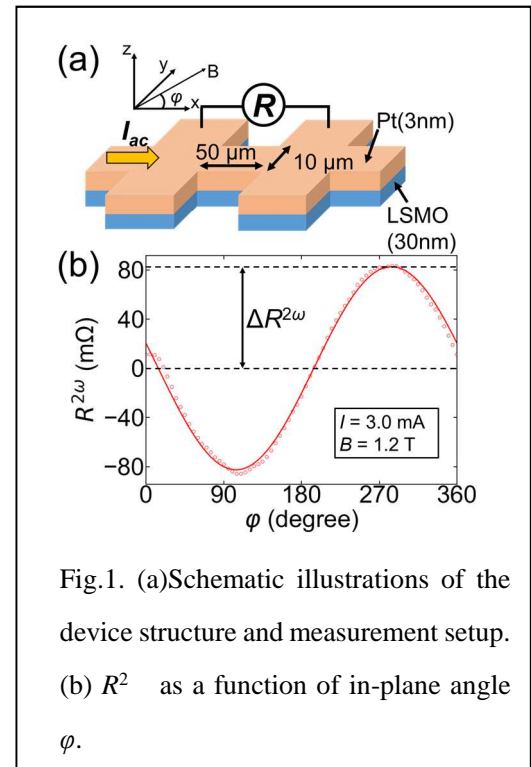


Fig.1. (a) Schematic illustrations of the device structure and measurement setup. (b) R^2 as a function of in-plane angle φ .

λ 相 Ti_3O_5 における温度誘起相転移の観測

Observation of temperature-induced phase transitions in λ - Ti_3O_5

東工大¹, KEK 物構研², 東北大多元研³ ○吉松公平^{1,*}, 中尾裕則², 組頭広志³

Tokyo Tech.¹, KEK-IMSS², IMRAM, Tohoku Univ.³

○Kohei Yoshimatsu^{1,*}, Hironori Nakao², Hiroshi Kumigashira³

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

【はじめに】 Ti_3O_5 は $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \lambda$ 相の 5 つの結晶多形を持ち、温度・光・圧力などの多彩な外場刺激で相転移を示す[1]。 λ 相 Ti_3O_5 は室温準安定相のため、これまでナノ多結晶体しか合成できていなかった。しかし近年、我々はエピタキシャル安定化を利用した薄膜成長技術により、高品質な λ 相 Ti_3O_5 薄膜の合成を実現した[2]。大面積の薄膜試料を用いることで、ナノ多結晶体では困難な構造・物性変化を明らかにできる。そこで本研究では、 λ 相 Ti_3O_5 の温度誘起の相転移を観測し、その詳細を明らかにしたので報告する。

【実験】 λ 相 Ti_3O_5 薄膜はパルスレーザ堆積法を用いて LaAlO_3 (110) 基板上に作製した。詳細な薄膜合成条件は既報[2]の通りである。電気抵抗率の温度依存性から相転移に伴う電子物性変化を、KEK-PF BL-4C での放射光 X 線回折測定から相転移に伴う構造変化を評価した。

【結果と考察】図 1 に λ 相 Ti_3O_5 薄膜の抵抗率の温度依存性を示す。低温では抵抗率曲線が負の傾きを持つ絶縁体的な挙動を示す。~350 K 付近で抵抗率が一桁ほど減少するキンク構造が観測され、金属絶縁体転移 (MIT) の発現が示唆される。また、放射光 X 線回折測定から a 軸長に明瞭な温度依存性が見られ、MIT が発現する~350 K 近傍で a 軸長が最小となることが明らかとなった (図 1 挿入図)。これらの結果は、 λ 相 Ti_3O_5 の温度誘起相転移における結晶構造と電子物性の強い相関を示している。さらに高温領域では λ 相 Ti_3O_5 の単斜晶角が徐々に減少し、~460 K で直方晶構造を持つ α 相 Ti_3O_5 へと二次の構造相転移することも明らかとなった。

発表では、 α 相 Ti_3O_5 への構造相転移に伴う電子物性の変化や Ti_3O_5 の温度相図についても報告し、温度誘起の MIT の起源に関する議論を行う予定である。

[1] S. Ohkoshi *et al.*, Nat. Chem. **2**, 539 (2010). [2] K. Yoshimatsu *et al.*, Cryst. Growth Des. **22**, 703 (2022). [3] K. Yoshimatsu *et al.*, Phys. Rev. Mater. **8**, 035002 (2024).

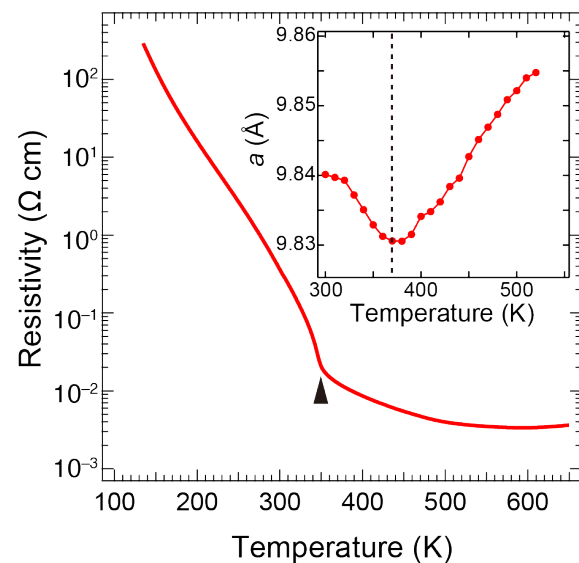


図 1. λ 相 Ti_3O_5 薄膜の抵抗率の温度依存性。▲は金属絶縁体転移を示す。挿入図は a 軸長の温度依存性。

基板の表面粗さ制御による VO₂ 薄膜の相転移温度の変調

Modulation of phase transition temperature of VO₂ films

by controlling the surface roughness of the substrate.

兵庫県大¹, 阪大産研² °宮下寛規¹, Sharad Sunil Mane², 大坂藍^{1,2}, 服部梓², 中嶋誠二¹,
藤沢浩訓¹

Univ. of Hyogo¹, SANKEN, Osaka Univ.², °H. Miyashita¹, S. S. Mane², A. I. Osaka^{1,2}, A. N. Hattori²,
S. Nakashima¹, H. Fujisawa¹

E-mail: ei24b024@guh.u-hyogo.ac.jp

二酸化バナジウム(VO₂)は高温の金属相から低温の絶縁体相に相転移(Metal-Insulator Transition : MIT)することで抵抗値が ~ 5 桁変化するため高感度センサ材料として期待されており、相転移温度の制御手法が求められている。VO₂の相転移では電気的特性と共に構造が変化し、単斜晶(絶縁体)からルチル晶(金属)の相転移では、ルチル晶 c_R 軸(c_R)に平行に僅かに圧縮される方向に原子配置が変化する。つまり c_R 軸方向の歪みで相転移温度は変化する¹⁾。薄膜内歪みは下地となる基板の表面状態で変化させられるため²⁾、本研究では、Si 基板表面に任意の粗さを付与することで VO₂ 薄膜内歪みを変調し、相転移温度の変化を評価した。

実験にはプラズマ処理で任意の表面粗さを付与した Si(100)基板を使用した。Si 基板の表面粗さを原子間力顕微鏡で観察した結果、0.11 nm、5.4 nm、8.6 nm rms の3種類の粗さが付与されたことがわかった。これらの基板上にパルスレーザー堆積法(ArF、 $\lambda=193$ nm)で基板温度を 460°C、酸素分圧 1.0 Pa で膜厚 15 nm の VO₂ 薄膜を成長させた。X 線回折から、作製した薄膜は主に[011]配向した VO₂ 薄膜であることがわかった。VO₂ の MIT 特性を評価するため、温度範囲 0°C~100°C で抵抗-温度($R-T$)曲線を測定した。代表的な $R-T$ 曲線を Fig. 1 挿入図に示す。 $R-T$ 曲線の微分値から加熱/冷却過程のそれぞれの変曲点を求め、それら 2 値の中央値を相転移温度と定義した。求めた相転移温度と基板の表面粗さとの相関を Fig. 1 に示す。基板表面粗さが増加すると相転移温度は低下する傾向を示した。VO₂(011)/ Si(100)では VO₂ 薄膜は Si 基板から面内方向に圧縮される。粗さ等、結晶構造の乱れがない理想的な Si 表面では基板による拘束を受け面内方向に圧縮が生じ、結果として c_R 軸方向に引張が生じる。これに対し粗さのある乱れた表面では基板からの拘束が弱くなるため、面内方向の圧縮が減少し、 c_R 軸方向の引張歪みが減少したと考えられる。以上のことから、VO₂ の相転移温度は基板表面状態を制御することで変化させることができることを明らかにした。

[参考文献]

- 1) Y. Muraoka *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 583–584 (2002).
- 2) Y. Yang *et al.*, *Ceram. Int.*, **44**, 3348–3355 (2018).

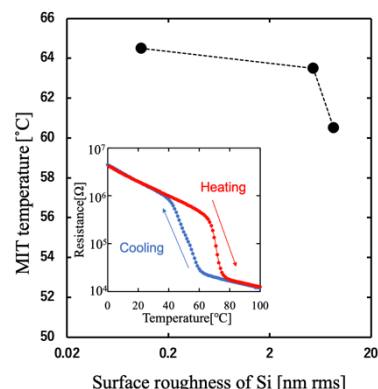


Fig.1 Relationship between MIT temperature of VO₂ film and surface roughness of Si. The inset is a typical $R-T$ curve.

光電子ホログラフィによる W doped VO₂ の局所構造決定Determination of the local structure of W doped VO₂ by photoelectron holography

岡山大基礎研¹, 奈良先端大², JASRI³ 大岸勇太¹, 橋本由介², 松下智裕², 山神光平³, 孫澤旭², 山田翔梧², 山田侑矢², 吉田桃子², 村岡祐治¹, 脇田高德¹, 中村匠汰¹, 稲垣翔哉¹, 横谷尚睦¹

Okayama Univ.¹, NAIST², JASRI³ Yuta Okishi¹, Tomohiro Matsushita², Yusuke Hashimoto², Kohei Yamagami³, Zexu Sun², Shogo Yamada², Yuya Yamada², Momoko Yoshida², Yuji Muraoka¹, Takanori Wakita¹, Syota Nakamura¹, Syoya Inagaki¹, Takayoshi Yokoya¹

E-mail: pzoc7thg@okayama-u.ac.jp

VO₂ はルチル構造をとる遷移金属酸化物であり、67°C付近を境に金属—絶縁体相転移を示す。この相転移の機構はまだ解明されておらず、電子相関効果、電子格子相互作用、さらにはその両方が関与する機構が提案されている。相転移によって巨大な抵抗変化が生じるとともに光学特性も大きく変化する。そのため、スマートウィンドウ等の実用デバイスへの応用が期待されている[1]。応用上、相転移温度を制御することは重要であるが、その手法として高次元数元素を用いた電子ドーピングがある。その中でも、タングステン (W) は VO₂ の転移温度を効率的に変化させるドーパントとして知られている。W 濃度に伴う転移温度の変化には特徴があり、低濃度領域では W 濃度の増加に伴い転移温度は減少するが[1]、濃度が 0.09 付近を境にして高濃度側で転移温度が逆に上昇することが報告されている (リエントラント効果) [3]。このリエントラント効果の原因はいくつかのモデルが提案されているが、完全には理解されていない。我々は、W 原子が転移温度に与える影響を局所構造の観点から調べるために、光電子ホログラフィ研究を行なった。

実験は SPring-8 の BL25SU の二次元表示阻止電場型電子エネルギー分析器 (RFA) を利用して行った。試料は PLD 法で作製した V_{1-x}W_xO₂ 膜を用いた。W 濃度 1%、4%、15%の試料に対する実験から、O1s、V2p、V3p および W4f の光電子ホログラムを得ることに成功した。いずれの場合も、W4f ホログラムパターンは V2p および V3p ホログラムパターンとよく似ており、W 原子が V サイトに組み込まれていることを示した。発表では、得られた光電子ホログラムに基づいて局所構造を議論する。

[1] Z. Shao, X. Cao, H. Luo, P. Jin, NPG Asia Materials **10**, 581-605 (2018).

[2] M. Nisar, Z. Lin, G. Xu, Y. Liu, G. Han, Appl. Phys. Lett. **126**, 195106 (2019).

[3] K. Shibuya, M. Kawasaki, Y. Tokura, Appl. Phys. Lett. **96**, 022102 (2010).

6 薄膜・表面 | 一般セッション(ポスター講演): 6.3 酸化物エレクトロニクス

[18p-P02-1~30] 6.3 酸化物エレクトロニクス

[18p-P02-1]

c面およびm面サファイアを基板としたVO₂薄膜のミストCVD成長○久保 理¹、小笠原 健斗¹、潮田 和季²、田畑 博史² (1.岐阜大工、2.阪大院工)

[18p-P02-2]

IZOナノファイバを用いた自立型フレキシブル導電性不織布基板の実現

○(M2)内田 健斗¹、小川 裕貴¹、松田 健太郎¹、内山 裕美菜¹、野見山 輝明¹、堀江 雄二¹ (1.鹿児島大理工)

[18p-P02-3]

バナジウム酸化物薄膜における輸送特性評価

○阿部 友樹¹、柳原 英人¹ (1.筑波大数理)

[18p-P02-4]

赤外線センサのためのW・Nb・Tiドーパ酸化バナジウム膜の形成方法に関する研究

楠本 浩平¹、山口 悟¹、○齋藤 洋司¹ (1.成蹊大院理工)

[18p-P02-5]

KOHフラックス法($\text{Pr}_{1-y}\text{Sm}_y$)_{1-x}Ca_xCoO₃膜の単相化に向けた合成条件の検討○山本 樹輝¹、船木 修平¹、山田 容士¹、田橋 正浩²、吉田 隆³、一野 祐亮⁴ (1.島根大自然、2.中部大、3.名古屋大、4.愛工大)

[18p-P02-6]

透明導電性酸化物を電極に用いた抵抗変化型メモリのスイッチング特性

○石井 敬大¹、大野 武雄²、岡田 健¹ (1.東北大工、2.大分大理工)

[18p-P02-7]

透明導電性AZO バッファ層を有するVO₂/AZO/Polyimide積層構造の作製と光スイッチング性能評価○平鍋 頼¹、于 鵬¹、渡部 なごみ²、蘭 田²、沖村 邦雄^{1,2} (1.東海大学大学院工学研究科電気電子工学専攻、2.東海大学工学部電気電子工学科)

[18p-P02-8]

IGZO薄膜TFTの酸素流量依存性

○永井 慈¹、Alshanbari Reem²、前島 邦光³、Kymissis Ioannis²、山本 伸一¹ (1.龍谷大理工、2.コロンビア大学、3.電子科学)

[18p-P02-9]

深紫外発光デバイス用透明電極材料の探索

○保田 将希¹、竹舎 大智¹、上川 純平¹、藤間 信久¹、小南 裕子¹、原 和彦¹ (1.静岡大)

[18p-P02-10]

水晶振動子マイクロバランス法を用いた二酸化チタンの光触媒活性評価

○柳原 拓弥¹、下村 勝¹、下迫 直樹¹ (1.静岡大)

[18p-P02-11]

炭酸ナトリウムの構造解析と光触媒特性

○池田 隼人¹、山本 伸一¹ (1.龍谷大理工)

[18p-P02-12]

可視光応答型光触媒における色素分解反応の励起波長依存性

○本庄 克海¹、下村 勝¹、下迫 直樹¹ (1.静岡大学)

[18p-P02-13]

ステンレスメッシュ上TiO₂ナノチューブの焼成温度による光触媒性能への影響○(M2C)野村 修司¹、下村 勝¹、下迫 直樹¹ (1.静岡大学)

[18p-P02-14]

QCM法を用いたMoO₃の光触媒活性の評価○横家 暉¹、高橋 海斗²、坂間 弘²、下迫 直樹¹ (1.静岡大、2.上智大)

[18p-P02-15]

Novel Nanoscale Silver Bismuth Iodide Co-catalyst on Titanium Dioxide Nanofibers for Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction○(M2)Chiang KuoPing¹, JiaMao Chang¹, TingHan Lin¹, MingChung Wu¹ (1.Chang Gung Univ.)

[18p-P02-16]

酸化チタンナノ粒子と繊維状リン酸カルシウムの複合シートの作製

○(D)梶原 奨平¹、板谷 清司^{1,2}、桑原 英樹¹、遠山 岳史²、横井 太史³、佐々木 哲朗⁴、黒江 晴彦¹ (1.上智大理工、2.日大理工、3.東医歯大生材研、4.静岡大電研)

[18p-P02-17]

Effect of Al Doping on the Photocatalytic Activity of SrTiO₃ by Cyclic Voltammetry○Jiayue Ma¹, Mikk Lippmaa¹ (1.ISSP, The Univ. of Tokyo)

[18p-P02-18]

反応性スパッタリングを用いた酸化チタン成膜における窒素添加効果

○(M2)安藤 秀太¹、太田 貴之¹ (1.名城大理工)

[18p-P02-19]

TiO₂/Cu積層薄膜のアニール処理による光触媒効果の向上○(M1C)伊藤 龍斗¹、鷹野 一朗² (1.工学院大院、2.工学院大工)

[18p-P02-20]

La添加SrTiO₃光触媒による水素生成○板橋 達也¹、源馬 龍太^{1,2,3}、高尻 雅之^{1,3} (1.東海大工、2.東海大マイクロナノ研、3.東海大応化)

[18p-P02-21]

酸化チタン薄膜における酸素欠損と光触媒活性の相関

○本田 光裕¹、森山 滉大¹、落合 剛² (1.名工大応物、2.神奈川県立産業技術総合研究所)

[18p-P02-22]

Li_{0.35}La_{0.55}TiO₃/Li₄Ti₅O₁₂界面におけるイオン伝導特性のナノファイバ化による効果○(M2)大浦 健太郎¹、黒木 雅哉¹、小原 雅史¹、野見山 輝明¹、堀江 雄二¹ (1.鹿児島大理工)

[18p-P02-23]

酸化物系固体電解質 Na_3OBr へのイオン導入による構造変化とイオン伝導性の評価

○大崎 祐揮¹、村山 真理子^{1,2}、趙 新為¹ (1.東理大理、2.東洋大工業技術研)

[18p-P02-24]

水に分散した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子表面のバンド端エネルギーの評価
——大気中光電子収量分光法を用いたアプローチ——

○木下 真梨子¹、柳田 さやか¹、染川 正一¹、柳 捷凡¹、桑原 聡士¹ (1.都産技研)

[18p-P02-25]

The influence of defect density on the Kondo Effect and Anomalous Hall Effect in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ Heterostructures

○(D)JIWON YANG¹, Mikk Lippmaa¹ (1.ISSP, Univ. of Tokyo)

[18p-P02-26]

ZnOをバッファ層とするガラス基板上 VO_2 薄膜堆積における成膜圧力と基板バイアスの影響

○下野 慎平¹、沖村 邦雄¹ (1.東海大院工)

[18p-P02-27]

二層膜 $\text{CoFeB}/\text{IrO}_2$ における磁気ダンピング定数の評価

○高藤 大悟¹、上田 浩平^{1,2,3}、塩貝 純一^{1,3}、松野 丈夫^{1,2,3} (1.阪大理、2.阪大CSRN、3.阪大OTRISピン)

[18p-P02-28]

真空中における極薄膜 InGaZnO トランジスタの電流電圧特性

○(M1)二本木 崇桐¹、前田 拓海¹、服部 吉晃¹、北村 雅季¹ (1.神戸大工)

[18p-P02-29]

pチャネル SnO_x 薄膜トランジスタのポストアニール効果

○(M1)瀧 基紀¹、二本木 崇桐¹、服部 吉晃¹、北村 雅季¹ (1.神戸大学工)

[18p-P02-30]

Modification of band alignment of $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ alloy buffer/ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ for high- efficiency $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cell

○(P)CheukKaiGary Kwok¹, Genchi Inohana¹, Yuta Sato¹, Muhammad Monirul Islam¹, Takeaki Sakurai¹ (1.Tsukuba Univ.)

c 面および m 面サファイアを基板とした VO₂ 薄膜のミスト CVD 成長

Mist CVD growth of VO₂ thin films on c-plane and m-plane sapphire substrates

岐阜大工¹, 阪大院工²・久保 理¹, 小笠原 健斗¹, 潮田 和季², 田畑 博史²

Gifu Univ.¹, Osaka Univ.², [○]O. Kubo¹, K. Ogasawara¹, K. Ushioda², H. Tabata²

E-mail: kubo.osamu.u3@f.gifu-u.ac.jp

[研究背景] 二酸化バナジウム (VO₂) は熱や光、電界などの外部刺激によって金属-絶縁体転移 (MIT) を起こす (図 1)。それに伴い導電率や光透過率が変化するため、スマートウィンドウや電気スイッチング素子の材料への応用が期待されている。VO₂ 薄膜はスパッタリング法やパルスレーザー (PLD) 法などで作製されているが、真空装置が必要になるためコストがかかる。そこで、

大気圧プロセスで蒸着可能なことから低コストで運用できるミスト化学気相成長 (mist-CVD) 法が注目されている^[1]。京都大学の先行研究において、メタノールを溶媒とした mist-CVD による r 面サファイア上の成長では V₂O₃ しか成長せず、これを酸化することで VO₂ 薄膜を得ている^[2]。我々の研究室でも以前の応用物理学会で m 面サファイア上にて同様の結果が得られたことを報告した^[3]。今回は溶媒を水に替えることで、酸化工程を経ずに直接 VO₂ 薄膜が得られた結果について報告する。

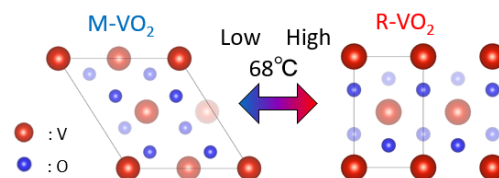


Fig.1 Structural models of M-VO₂ and R-VO₂.

[研究結果] 原料 (VO(acac)₂) を水溶媒中に分散させた前駆体溶液をミスト化して 2L/min の窒素ガスにて 600°C の電気炉内に流してサファイア基板に 30 分間成膜した。成膜後の基板冷却時も窒素ガスを流し続け、1) 電気炉から外して急冷、2) 2°C/min での冷却、の 2 通りで冷却した。作製した薄膜の XRD スペクトルにおいて、c 面、m 面いずれの場合も低温相である単斜晶の M-VO₂ 由来のピークが見られたが、急冷した試料 (図 2 細線) では、多形構造の B-VO₂ のピークも見られた。2°C/min 冷却した試料 (図 2 太線) では B-VO₂ のピークは見られず、また M-VO₂ 由来のピーク強度も大きかった。次に、これらの薄膜で 40°C~90°C における抵抗値を測定した。急冷した試料では明確な MIT が見られなかったが、2°C/min 冷却の試料では MIT に伴う明確な抵抗変化がみられた (図 3)。特に、c 面上で 2°C/min 冷却にて作製した試料では約 4 桁の抵抗変化が見られ、PLD 等の他作製法において報告されている値と同程度であった。

本研究の一部は JSPS 科研費 21H01813 の助成を受けて行われました。

[1] T. Kawaharamura *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 4669 (2008).

[2] Y. Matamura *et al.*, Cryst. Growth Des. **22**, 3190 (2022).

[3] 潮田和季 他、2022 年秋季応用物理学会予稿集 21p-B204-2.

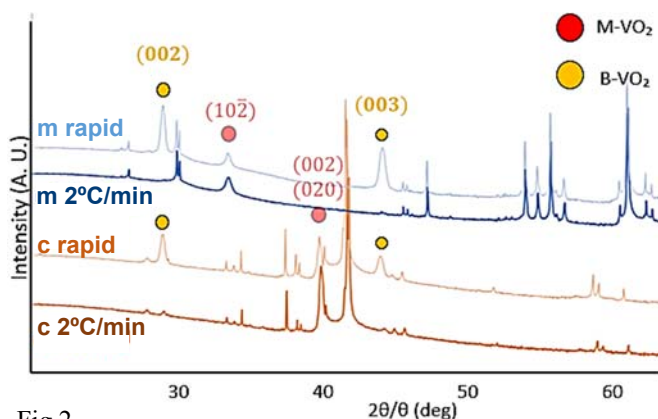


Fig.2
XRD spectrum of VO₂ formed on c- and m-plane sapphires.

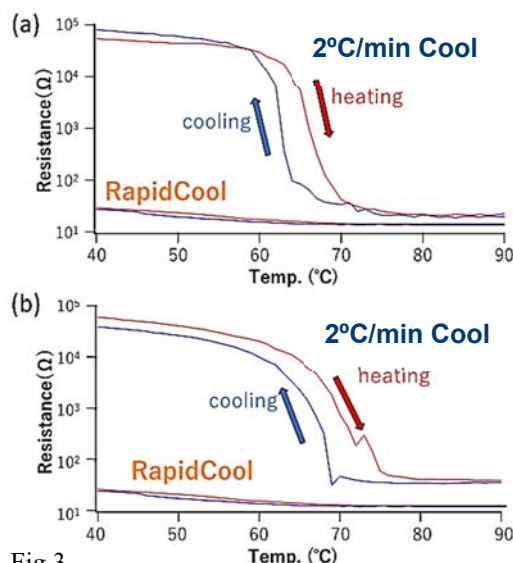


Fig.3
Temperature dependences of resistance of VO₂ formed on c-plane (a) and m-plane (b) sapphires.

IZO ナノファイバを用いた自立型フレキシブル導電性不織布基板の実現

Realization of selfstanding flexible conductive non-woven substrates using IZO nanofibers

鹿児島大院 理工 °内田 健斗, 小川 裕貴, 松田 健太郎, 内山 裕美菜,

野見山 輝明, 堀江 雄二

Kagoshima Univ. °K. Uchida, Y. Ogawa, K. Matsuda, Y. Uchiyama, T. Nomiya, Y. Horie

E-mail: k6059641@kadai.jp

1. 序論

電界紡糸(エレクトロスピンニング)法は, 高分子を含んだ原料液に高電圧を印加することで電氣的に紡糸する方法である. 我々は, この方法を用いてスズドーパ酸化インジウム(ITO)ナノファイバ(NF)と柔軟性のあるアモルファス SiO_2 -NFを3層構造で複合化させることで, フレキシブルで導電性のある自立型不織布基板を作製した[1,2]. これにより, プラスチック基板では困難であった, 高温焼成プロセスを採用できるようになるため, 様々なデバイスのフレキシブル化に貢献でき, 将来的には全固体蓄電池や光蓄電池などに応用したいと考えている.

しかしながら, 曲げによりNF内のITO結晶粒間の結合が切れることで抵抗が増加する問題があるため, 高温でもアモルファス状態を維持できることが知られている亜鉛ドーパ酸化インジウム(IZO)のNF不織布基板の作製を試みている. しかし, ITO- SiO_2 複合基板と比べて, 曲げによる抵抗増加は抑制できるものの, 曲げ強度や導電性に劣るため, 本研究では, 原料液の濃度やNFの構造を変更し, 低抵抗で柔軟性の高いフレキシブル不織布基板の実現を目指した.

2. 実験方法

電界紡糸法に用いるIZO-NFの原料液として, $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ポリビニルピロリドン(PVP)を2-メトキシエタノールとN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)に溶解させたものを用いた. その際, $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を, 0.4 M~2.0 Mまで変化させて溶解し, 原料液の調合を行った. 電界紡糸法による成膜後, 大気中で450 °Cで焼成を行ったのち, 水素4 %アルゴン96 %雰囲気中で250 °Cで還元処理を行った. 還元処理後のNF膜の構造をSEMとXRDで評価し, 導電性の評価も行った.

3. 結果と考察

IZOの原料液の濃度を増加させ, NFの密度を上げることで, 導電性の向上を目指したが, Fig. 1のSEM像のように, 濃度増加に伴ってNF化に必要な高分子PVPが相対的に減ることで, NF形状が保たれなくなった. また, Fig. 2のように, 2.0 Mの時のみ結晶化によって抵抗率の減少がみられたが, それ以外では, 原料濃度の増加につれNF形状が失われ, 抵抗率が上昇することがわかった.

単体のNFで導電性を向上させるのは難しいことがわかったので, Fig. 3のようにIZO-NFを高分子PVP膜で覆ったコア・シース型のNF膜を作製したところ, 抵抗率を約1/4に小さくすることに成功した[3]. また, より導電性が高いものの脆いITOをコアに, アモルファスのIZOをシースに用いた, コア・シースNFの結果についても述べる予定である.

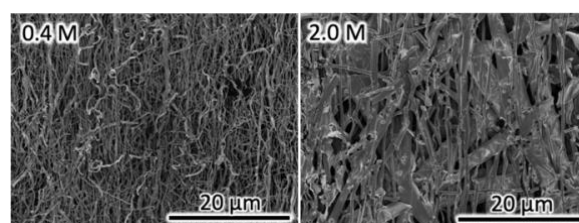


Fig. 1 Effects on the morphology of IZO-NF by the change of raw material concentration.

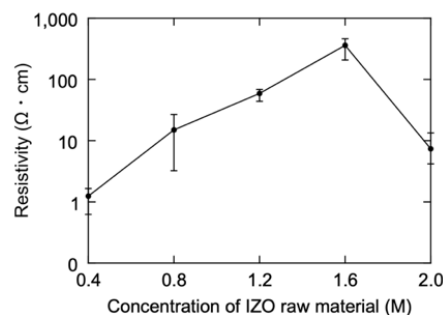


Fig. 2 Effects on the resistivity of IZO-NF nonwoven fabric against the raw material concentration.

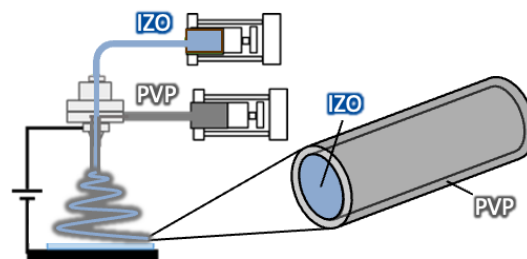


Fig. 3 Electrospinning setup and the schematic structure of coaxial NFs.

参考文献

- [1] M. Z. Bin Mukhlis *et al.* Ceram. Inter. 43 (2017) 8146.
- [2] K. Yoshinaga *et al.* J. Mater. Sci. Mater. Electron. 32 (2021) 11823.
- [3] Y. Ogawa *et al.* Asian Applied Physics Conference 26Pa-10 (2023).

バナジウム酸化物薄膜における輸送特性評価

Transport properties in vanadium oxide thin films

筑波大学

阿部 友樹、柳原 英人

Tsukuba Univ.

Y. Abe, H. Yanagihara

E-mail: 202320255@u.tsukuba.ac.jp

[背景]

バナジウム酸化物は価数によって多彩な物性を示すことが知られている。中でも VO_2 や V_2O_3 はそれぞれ 340、150K 付近で急峻な金属-絶縁体転移を起こし^[1,2]、スマート窓やスイッチング素子への応用が期待されている。またバナジウム酸化物には、マグネリ相($\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$)やワズレイ相($\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$)といった混合価数を持つ化合物相が存在することが知られている^[3]。本研究では、酸素流量のみをパラメータとしたスパッタリング法を用いて、 Al_2O_3 基板(0001)上にマグネリ相も含めた VO_x 薄膜の作り分けを行い、各輸送特性を系統的に評価した。

[実験・結果]

VO_x 薄膜を Al_2O_3 基板(0001)に V ターゲットを用いた反応性 RF マグネトロンスパッタリング法により酸素流量をパラメータとして成膜した。試料評価として、X 線回折法(XRD)、X 線光電子分光法、反射高速電子線回折(RHEED)による結晶構造解析、電気抵抗率(4 端子法)、ゼーベック効果測定による輸送特性解析を行った。

Fig.1 に酸素流量を変化させた VO_x 薄膜の膜面垂直方向の XRD 及び RHEED 結果を示す。各酸素流量においてマグネリ相を含むエピタキシャル VO_x 薄膜を得た。

次に、Fig.2 に 1.1, 1.2 sccm で作製した VO_2 薄膜における電気抵抗率(ρ)、ゼーベック係数(S)の温度特性の結果を示す。酸素流量に応じて ρ 、 S の変化の急峻さと幅の違いが顕著に現れた。当日は、他の酸化物における輸送特性についても詳細に述べる。

[参考文献]

- [1] Y. Cui, *et al.* Joule. **2**, 1707–1746 (2018).
- [2] M. M. Qazilbash, *et al.* Phys. Rev B. **77**, 115121 (2008).
- [3] S. Kachi, *et al.* J Solid State Chem. **6**, 258-270 (1973).

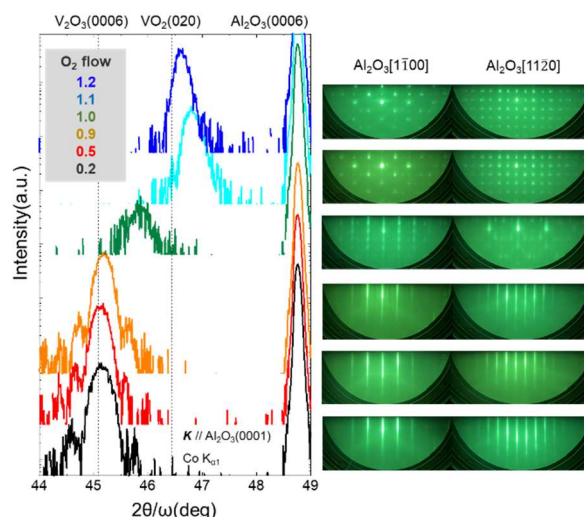


Fig.1 XRD, RHEED patterns of VO_x grown on c- Al_2O_3

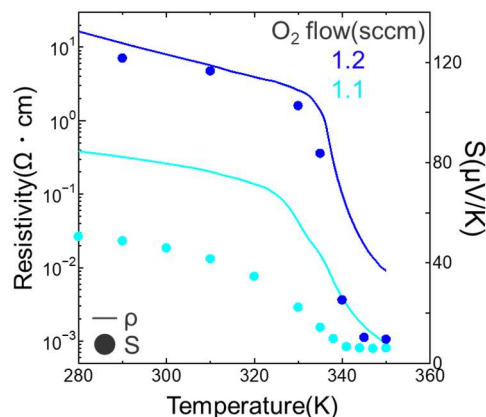


Fig.2 ρ , S – T characteristics of VO_2 films grown at different oxygen conditions.

赤外線センサのための W・Nb・Ti ドープ酸化バナジウム膜の 形成方法に関する研究

A study on preparation of W, Nb, and Ti doped vanadium oxide films for infrared sensors

成蹊大院理工¹, 楠本浩平¹, 山口悟¹, 齋藤洋司¹

Seikei Univ.¹, Kohei Kusumoto¹, Satoru Yamaguchi¹, Yoji Saito¹

E-mail: yoji@st.seikei.ac.jp

【序論】二酸化バナジウム(VO_2)^[1]は金属-絶縁体相転移により、高い温度抵抗係数 (TCR: Temperature Coefficient Resistance) を有する。しかし、 VO_2 を室温付近で高感度な検知部材料として利用するには、室温付近の転移温度とヒステリシスの抑制が求められる。この相転移現象の制御方法の 1 つとして、金属イオンドーピング^[2]が提案されており、複数の金属イオンの組み合わせにより、効果的な特性制御が可能となる。そこで、本研究では、報告例のない W・Nb・Ti を共にドーピングした $\text{V}_{1-x-y-z}\text{W}_x\text{Nb}_y\text{Ti}_z\text{O}_2$ 膜を作製した。また、non-dope VO_2 膜では厚膜化により、結晶粒子の成長幅が広がり TCR が増加する^[2]ことが報告されているため、 $\text{V}_{1-x-y-z}\text{W}_x\text{Nb}_y\text{Ti}_z\text{O}_2$ 膜における TCR の膜厚依存性について調査した。

【実験方法】有機溶媒に、主原料 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_5$ と不純物 $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ 、 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を添加し、金属アルコキシドを調製した。ここで、溶媒量を 10~40ml の範囲で濃度を変化させて、スピコート 1 回当たりの膜厚を制御した。この溶液を用いて、 SiO_2/Si 基板上へのスピコート・乾燥・焼成を 4 回繰り返した。次に、 580°C の H_2 雰囲気下で還元熱処理、 510°C の N_2 雰囲気下でアニール処理を 60 分を行い、 $\text{V}_{1-x-y-z}\text{W}_x\text{Nb}_y\text{Ti}_z\text{O}_2$ 膜を形成した。この薄膜上に Al 電極を蒸着して I-V 測定を行い、抵抗率-温度 (ρ -T) 特性のグラフを作成した。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて試料を観察し、粒径を求めた。

【実験結果】図 1 に、 $\text{V}_{89.8}\text{W}_{0.01}\text{Nb}_{0.012}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_2$ と VO_2 の ρ -T 特性を、図 2 に $\text{V}_{89.8}\text{W}_{0.01}\text{Nb}_{0.012}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_2$ における最大 TCR と膜厚の関係を示す。図 1 から、 $\text{V}_{89.8}\text{W}_{0.01}\text{Nb}_{0.012}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_2$ 膜において、 $18.1\%/^\circ\text{C}$ の最大 TCR と抑制されたヒステリシスが得られた。これは、室温で使用する検知部材料として有用であると考えられる。また図 2 より、膜厚増加に応じて最大 TCR が減少することが分かり、これは粒径の縮小が起因していると考えられる。そこで、膜厚 $1\mu\text{m}$ が得られた溶媒量 10ml で実験条件 (乾燥~還元熱処理) を最適化し、特性の改善を図った。改善後の最大 TCR を図 2 にプロットした。図 2 のように、最適化により最大 TCR は増加したが、溶媒量 40ml での最大 TCR を下回った。特に、焼成時間の延長より粒径拡大→最大 TCR 増加を図ったが、粒子成長は約 $0.40\mu\text{m}$ を限界値として止まり、同粒径でも膜厚が厚い方が粒子成長に時間を要した。以上より、粒径以上の膜厚は不要と考えられる。

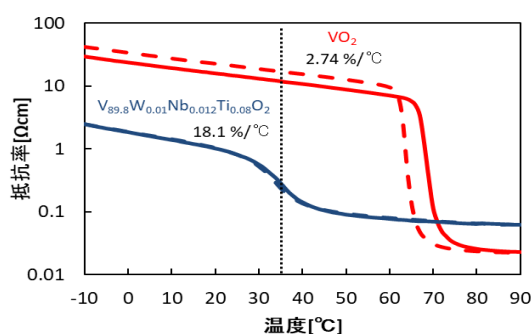


図 1: ρ -T 特性
($\text{V}_{89.8}\text{W}_{0.01}\text{Nb}_{0.012}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_2$, VO_2)

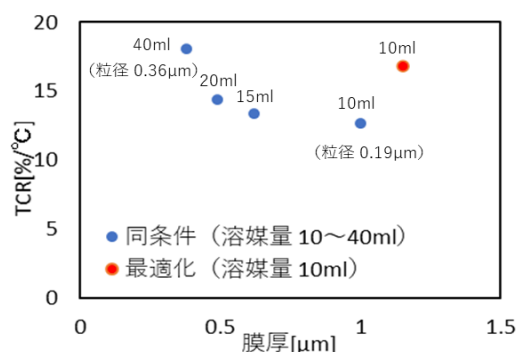


図 2: $\text{V}_{89.8}\text{W}_{0.01}\text{Nb}_{0.012}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_2$ 膜の最大 TCR の膜厚依存性

[1] M. Nishikawa et al., "Adjustment of thermal hysteresis in epitaxial VO_2 films by doping metal ions", JCS-Japan, Vol. 119, pp.577-580 (2011)

[2] 宮川雄 他, 「ゾル-ゲル法により作製したタングステン・チタンドープ酸化バナジウム膜の電気的特性」 Material Science and Technology of Japan, Vol. 59 No. 3 pp. 22~25 (2022)

KOH フラックス法 $(\text{Pr}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 膜の単相化に向けた合成条件の検討

Investigation of Synthesizing Conditions for Single Phase of

$(\text{Pr}_{1-y}\text{Sm}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ Film by KOH Flux Method

島根大¹, 中部大², 名古屋大³, 愛工大⁴,

○山本 樹輝¹, 松木 修平¹, 山田 容士¹, 田橋 正浩², 吉田 隆³, 一野 祐亮⁴

Shimane Univ.¹, Chubu Univ.², Nagoya Univ.³, Aichi Inst. of Technol.⁴,

○Itsuki Yamamoto¹, Shuhei Funaki¹, Yasuji Yamamda¹, Masahiro Tahashi², Yutaka Yoshida³, Yusuke Ichino⁴

E-mail: n23m216@matsu.shimane-u.ac.jp

【背景】

金属-絶縁体 (M-I) 転移特性を有する $(\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ (RE: Rare Earth) は、Pr サイトへの RE, Ca 置換量によって転移の有無や転移温度が変化することが知られている^[1]。応用に向けて PLD 法で作製された膜では、薄膜であるために基板からの応力の影響を強く受けて M-I 転移特性が消失した^[2]。我々は $(\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 膜を厚くすることで基板からの応力が緩和されて M-I 転移特性が発現すると期待し、簡便な厚膜作製手法である KOH フラックス法により成膜を行った。そして、出発原料の RE, Ca 組成比を増加させて作製した膜において、ブロードではあるが M-I 転移特性が確認できた^[3]。しかしながら、原料に RE を加えることで CaCoPrO_4 相が同時に成膜されることが課題であった。本研究では、 $(\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ の単相膜を得ることを目的として合成温度などを変えて成膜を行った。

【実験方法】

出発原料に Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 を用いて、金属モル比が $\text{Pr} : \text{Sm} : \text{Ca} : \text{Co} = 0.2 : 0.2 : 1.2 : 1$ となるように原料を秤量、混合した。原料混合粉と LaAlO_3 (100) 基板、KOH 顆粒をアルミナ製坩堝に入れ、大気中で $500 \sim 700^\circ\text{C}$ で 12 h の熱処理を行った。炉冷後、取り出した試料を水で洗浄し、膜試料を得た。回収した試料の結晶相を XRD 測定、電気抵抗率の温度依存

性を直流 4 端子法、磁化率の温度依存性を超伝導量子干渉計、表面形態及び組成を SEM-EDS により評価した。

【実験結果】

図に異なる合成温度で LaAlO_3 基板上に作製した膜の XRD 測定結果を示す。 700°C の膜では見られた CaCoPrO_4 相が、 600°C 以下の膜では消失した。しかし、合成温度の低下に伴い他の異相の析出物の増加が見られた。また、SEM による組成分析の結果から合成温度の低下に伴い $(\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 膜の Ca 置換量の減少も確認した。これらのことから、シャープな M-I 転移を目指す上で、高い温度で結晶相の制御方法を検討する必要があることが分かった。

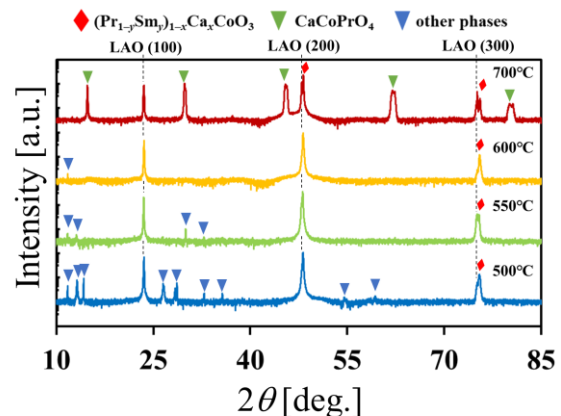


Fig. XRD 2θ - θ patterns of film on LaAlO_3 prepared at various synthesis temperature.

【参考文献】

- [1] S. Tsubouchi et al. Phys. Rev. B 69, 144406 (2004)
- [2] H. Fujishiro et al. J. Appl. Phys. 121, 115104 (2017)
- [3] 山本 他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 (2024) 23a-P06-18

透明導電性酸化物を電極に用いた抵抗変化型メモリのスイッチング特性

Investigation of switching characteristics of ReRAM

using transparent conductive oxide electrodes

東北大工¹, 大分大理工², 〇石井敬大¹, 大野武雄², 岡田健¹

Tohoku Univ.¹, Oita Univ.², 〇Takahiro Ishii¹, Takeo Ohno², Takeru Okada¹

E-mail: takahiro.ishii.t7@dc.tohoku.ac.jp

【研究背景】

近年、情報化の発達や IoT 機器の普及に伴い透明デバイスの需要が検討され、回路素子の一つであるメモリにも透明性が望まれている。中でも抵抗変化型メモリ (ReRAM) は、シンプルな構造を持つ不揮発性メモリとして可能性が期待できる。しかし電極に用いる透明電極の開発には材料の安定供給やコスト面などで課題が残る。そこで本研究では、安全で安価に入手可能な酸化亜鉛 (ZnO) を基盤とした導電性酸化物を電極に用いた透明 ReRAM を作製し、電極材料の物性がデバイスの特性に与える影響について研究を行った。

【実験方法】

ZnO ターゲットを用いた高周波マグネトロンスパッタ法によって成膜を行った。ターゲットのエロージョン上に Al チップを置いた同時スパッタによって Al ドーピングを行いアルミドープ酸化亜鉛 (AZO) を成膜した。基板に PET、下部電極に酸化インジウムスズ (ITO)、抵抗変化層に ZnO、上部透明電極 AZO からなるメモリ構造を作製し、上部・下部電極間に電圧を掃引し、電極間の抵抗値変化を測定した。

【結果と考察】

上部電極堆積時の温度が異なるデバイスを作製し、抵抗変化を測定した結果、異なるスイッチング様式が計測された。AZO 上部電極を 150°C で堆積したデバイスは高抵抗状態から低抵抗状態へ変化するとき急峻な立ち上がりを示し、ZnO 抵抗変化層内においてフィラメント型のスイッチングが起きていると考えられる。一方、AZO 上部電極を 125°C で堆積した場合、なだらかに低抵抗状態へ移行する様子が見られ、界面型のスイッチング特性であることがわかった。これらのことは、成膜温度が異なることで ZnO 抵抗変化層の酸素欠陥密度が変化したこと、または AZO 上部電極の物性が変化したことによって異なるスイッチングが計測されたと考えられる。電極材料の物性や成膜プロセスによってスイッチング特性を制御できる可能性があり興味深い結果といえる。

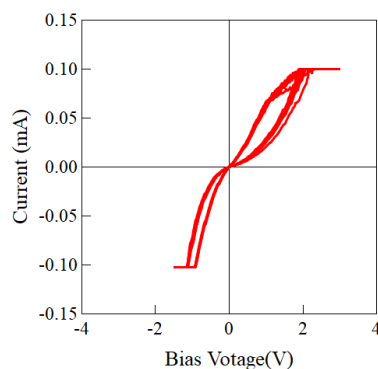


Fig. 1. Current-voltage curve of ReRAM deposited at 125°C.

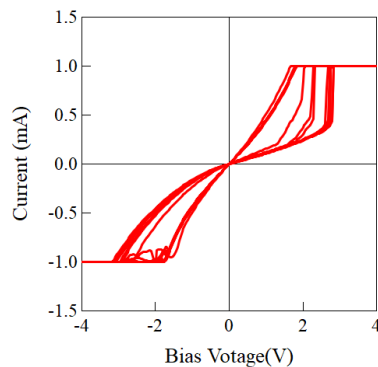


Fig. 2. Current-voltage curve of ReRAM deposited at 150°C.

透明導電性 AZO バッファ層を有する VO₂/AZO/Polyimide 積層構造の作製と光スイッチング性能評価Fabrication of VO₂/AZO/Polyimide layered structure with transparent conductive AZO buffer and its optical switching characteristics1 東海大院工 2 東海大工 ○平鍋 頼¹, 于 鵬¹ 渡部 なごみ², 蘭 田², 沖村 邦雄^{1,2}

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

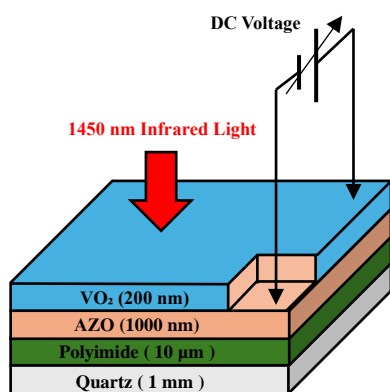
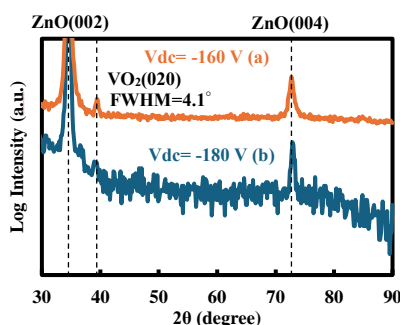
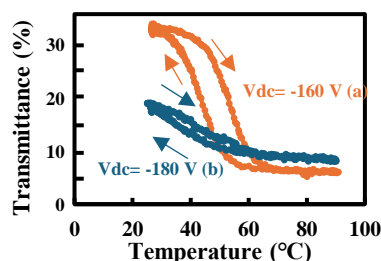
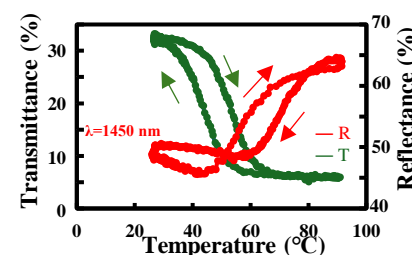
○Rai Hiranabe¹, Peng Yu¹, Nagomi Watabe², Tian Lan², and Kunio Okimura^{1,2}

E-mail: 4CEIM046@tokai.ac.jp

二酸化バナジウム(VO₂)は室温で単斜晶系の結晶構造を有し、68°C 程度の温度で正方晶系の結晶構造へと転移し、それに伴って4~5桁に及ぶ抵抗値の変化、即ち絶縁体-金属転移(Insulator-Metal Transition: IMT)を引き起こす^[1]。またVO₂はIMTにより抵抗値に加えて光学的な特性も大きく変化することが知られている。これまでの研究では酸化亜鉛(ZnO)バッファ層を有するVO₂/ZnO/Polyimideのフレキシブル膜で3桁のIMTを実現し、金属相での赤外光透過率が数%以下になる結果を得た^[2]。VO₂を柔軟な基板上に結晶成長させることが出来ればリジッドな基板と比較した際、軽量化や薄型化といった多くの利点がある。本研究ではフレキシブル基板として耐熱性及び応力耐性の高い樹脂であるポリイミドを採用し、透明導電性を有するAlドープZnO(AZO)を導入し、VO₂/AZO/Polyimideの作製と電圧印加による光スイッチングを目指した。

実験はまずポリイミド膜を石英基板(20×20 mm²)上へスピンコート法で堆積した。ポリイミドワニスをスピンコートした後、熱処理を行い厚さ約10 μmのポリイミド膜を作製した。また、AZO焼結体をターゲットとする反応性スパッタ法により厚さ1000 nmのAZOを堆積した。作製したAZO膜の抵抗率はPolyimide上で約2×10⁻³ Ω cmを示した。VO₂薄膜堆積は反応性スパッタ法により行い、低温結晶成長効果が高いバイアス印加法を導入して300 °C程度で生じるAZO拡散を防いだ^[3]。VO₂成膜は基板温度250°C、全圧0.5 Pa、O₂流量1.0 sccm、RF power 200 W、基板バイアス電力18 W、成膜時間30 minで行った。

Fig. 1 は作製したVO₂/AZO/Polyimide/quartzの積層構造図である。VO₂成膜の際にAZO膜の一部をマスクで覆い、VO₂とAZOに直流電圧を印加させ、1450 nmの赤外光を当て光スイッチングを行った。**Fig. 2** はVO₂/AZO/Polyimide/quartzサンプル[(a)V_{dc}=-160 V, (b)V_{dc}=-180 V]のXRDパターンである。両サンプル共に、2θ = 34.0°及び72.6°にZnO (002)面及び倍面の(004)のピークが見られた。また、バイアス電圧V_{dc}=-160 V(a)では2θ = 39.7°にVO₂の(020)面が確認できた。対してバイアス電圧V_{dc}=-180 V(b)ではVO₂のピークを確認出来なかった。**Fig. 3-1** は**Fig. 2** で示した2サンプルの波長1450 nmの赤外光に対する透過率の温度依存性の結果であり、バイアス電圧V_{dc}=-160 V(a)では初期透過率33%を示した。対してバイアス電圧V_{dc}=-180 V(b)は初期透過率19%であり、(a)よりも14%低い結果を示した。この結果の要因として、高い基板バイアス電圧を印加することにより高エネルギーのイオンが膜表面に衝突し、酸素が脱離したため低酸化度の膜組成になったことが考えられる。**Fig. 3-2** はVO₂/AZO/Polyimide/Quartzサンプル(b)の透過率・反射率-温度特性の結果である。波長1450 nmの赤外光に対し、初期透過率33%を示した。また反射率は初期反射率50%を示し、転移後の金属相では65%の反射率を示した。発表では幅広い基板バイアス条件下でのVO₂/AZO/Polyimide/quartzサンプルの透過率・反射率-温度特性やVO₂とAZOに電圧を印加した際の光スイッチングについても併せて報告する予定である。

[1] F. J. Morin, Phys. Rev. Lett **3**, 34 (1959).[2] Y. Ozawa *et al*, J. Vac. Sci. Technol A **42**, 033103 (2024).[3] N. H. Azhan *et al*, J. Appl. Phys. **117**, 185307 (2015).Fig.1 Schematic of VO₂/AZO/Polyimide/quartz layered structure.Fig. 2 XRD measurement results (2θ-ω scan) for VO₂/AZO/polyimide/quartz samples at bias voltages of -160 V and -180 V.Fig.3-1 Transmittance/Temperature characteristics for VO₂/AZO/polyimide/quartz samples at bias voltages of -160 V and -180 V.Fig. 3-2 Transmittance/Reflectance-Temperature characteristics for VO₂/AZO/Polyimide/quartz samples at bias voltages of -160 V.

※T means Transmittance and R means Reflectance.

IGZO 薄膜 TFT の酸素流量依存性

Dependence of IGZO thin film TFT on oxygen flow rate

龍谷大理工¹, コロンビア大学², 電子科学³ ○永井 慈¹, R. Alshanbari², 前島 邦光³,

I. Kymissis², 山本 伸一¹

Ryukoku Univ.¹, Columbia Univ.², Denshi Kagaku³, ○M. Nagai¹, R. Alshanbari², K. Maejima³,

I. Kymissis², S.-I. Yamamoto¹

E-mail : shin@rins.ryukoku.ac.jp

はじめに

薄型テレビに代表されるフラットパネルディスプレイ(FPD)は、高精細化と駆動周波数の高速化に加えて、スマートフォンやタブレット PC の普及とともに低消費電力、高コントラストなどの特性が要求されている。水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)は低温では十分な性能が得られず、また十分な性能を得るためには 250℃以上で製膜する必要がある。従来のディスプレイを実現するためには、これまで薄膜トランジスタ(Thin-Film Transistor: TFT)に広く用いられてきたアモルファス Si(a-Si)に代わって、高い移動度をもつ半導体材料が必要となる。In-Ga-Zn-O(IGZO)に代表されるアモルファス酸化物半導体は、a-Si と比べて高い移動度をもつとともに、スパッタリングプロセスにより薄膜が形成でき、様々な分野において応用が期待されている。

実験方法

熱酸化膜 SiO₂ 付き Si 基板にガス圧 5 mTorr, ガス流量比 Ar/O₂=24/0.3- 0.7 sccm の条件でスパッタリングによって成膜し、プレアニールを大気中で 30 min.行った。フォトリソグラフィでパターンを形成し、Au/Ti を成膜して、電極を作製し薄膜トランジスタを作製した。

実験結果

IGZO 薄膜の各アニール条件での H₂O の昇温脱離ガス分析(TDS)測定結果を Fig. 1 に示す。プレアニールを行っていないサンプルでは、低温領域と 230℃で 2 つのピークが確認できる。しかし TDS 内超高真空中で 150℃, 30 分プレアニールを行うと、ピークは 1 つ減り 220℃辺りで脱離することがわかった。一方、238℃, 294℃でプレアニールを行ったサンプルでは、全体の脱離強度は大きく減少した。IGZO 薄膜中の水

分はデバイス動作に悪影響を与えるため、プレアニールを 150℃以上で行うことは有用であると考えられる。次に、作製したデバイスに対して半導体パラメータアナライザを用いて電気特性の測定を行った。IGZO-TFT の伝達特性を Fig. 2 に示す。酸素流量が 0.5 sccm の IGZO-TFT でシャープな立ち上がりが見られ、0.3, 0.4 及び 0.7sccm では立ち上がりが緩やかになった。特に 0.5 sccm では、-4V 付近で急峻に立ち上がり、一方、0.4 sccm, 及び 0.7 sccm では-10V 付近で緩やかな立ち上がりであった。また、ON/OFF 比は 0.5 sccm で約 10⁷, 0.4, 0.7 sccm で約 10⁶ であり、酸素流量の依存性が見られた。

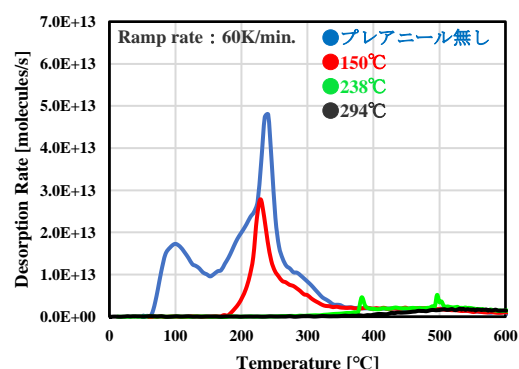


Fig. 1 TDS Spectra of H₂O in IGZO Thin Film

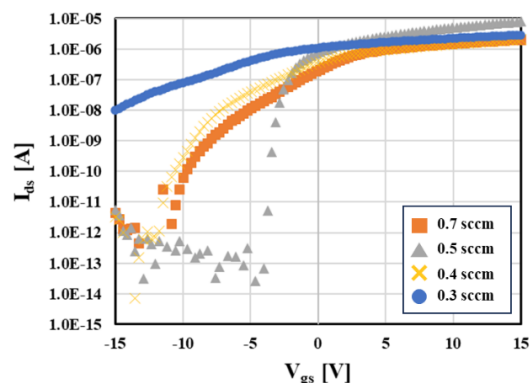


Fig. 2 Transfer characteristics of IGZO-TFT

深紫外発光デバイス用透明電極材料の探索

Search for transparent electrode material for deep-ultraviolet-emitting devices

静岡大院 総合科学技術研究科¹, 静岡大 電子工学研究所²

○(M1)保田 将希¹, (M2)竹舎 大智¹, (M2)上川 純平¹, 藤間 信久¹, 小南 裕子¹, 原 和彦^{1,2}

Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka Univ.¹,

Research Institute of Electronics, Shizuoka Univ.²,

○(M1)Masaki Yasuda¹, (M2)Daichi Takeya¹, (M2)Junpei Kamikawa¹, Nobuhisa Fujima¹,

Hiroko Kominami¹, Kazuhiko Hara^{1,2}

E-mail: kominami.hiroko@shizuoka.ac.jp

1. 緒言

我々の研究室では新規深紫外発光デバイスについて研究を行っており、本研究では、発光層として ZnAl_2O_4 を用いた EL ランプデバイスの開発を目指している。 ZnAl_2O_4 は、材料が安価で低環境負荷かつ、殺菌効率が高い 250 nm 付近の発光を有する。デバイス化に向けて 250 nm の光を透過する透明導電膜が必要となるが現在そのような材料はない。そこで、第一原理計算により、候補となりうる材料に対して禁制帯幅の計算を行い、混晶材料の組成について調査するとともに、その材料の薄膜化について検討を行った。

2. 実験方法

禁制帯幅の計算は、VASP を用いて行った。候補となる材料として $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_2$ と $(\text{In}_{1-y}\text{Al}_y)_2\text{O}_3$ について構造緩和を行った後、状態密度と禁制帯幅を求めた。薄膜については、各組成比のペレット作製し、電子ビーム蒸着により石英基板に製膜を行った。得られた薄膜は熱処理を行った後、透過特性及び電気伝導性について評価を行った。

3. 結果と考察

計算によって得られた $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_2$ の DOS から求めた禁制帯幅と構造最適化により得られた格子定数 a の結果を Fig.1 に示す。Unitcell を $2 \times 2 \times 2$ として計算を行い、セル内の Sn-site または Ge-site をそれぞれで均等置換し禁制帯幅を求めた。 SnO_2 と GeO_2 のどちらも文献値の 3.7 eV 及び 4.7 eV と比べて禁制帯幅

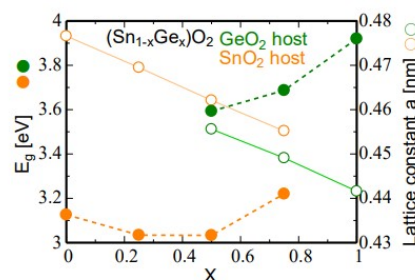


Fig1 Bandgap and lattice constant a of $\text{SnO}_2\text{-GeO}_2$ composition.

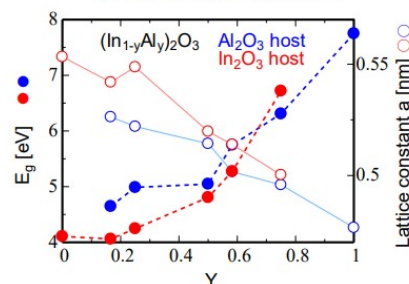


Fig2 Bandgap and lattice constant a of $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ composition.

が小さい結果となった。格子定数も禁制帯幅も組成の変化に応じた結果が得られた。 $(\text{In}_{1-y}\text{Al}_y)_2\text{O}_3$ についての結果を Fig.2 に示す。In-site または Al-site をそれぞれの元素で置換し禁制帯幅を求めた。 In_2O_3 の単体は文献値(3.3 eV)と比べ大きい値が得られ、 Al_2O_3 では 8.8 eV より小さくなる結果となった。先ほどと同様に、格子定数も禁制帯幅も組成の変化に応じた結果が得られた。本研究で必要な禁制帯幅は約 5eV 以上であり、この結果から、In-Al 系混晶において、目的とする紫外透過導電膜が得られる可能性が高いことが分かった。

水晶振動子マイクロバランス法を用いた二酸化チタンの光触媒活性評価

Evaluation of Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide

using Quartz Crystal Microbalance Method

静岡大, ^{○(M2C)}柳原 拓弥, 下村 勝, 下迫 直樹

Shizuoka Univ., ^{○(M2C)}Takumi Yanagihara, Masaru Shimomura, Naoki Shimosako

E-mail: yanagihara.takumi.19@shizuoka.ac.jp



1. 研究背景

光触媒材料は紫外光照射によって有機物・細菌を分解する特性や超親水性を示すことから、環境に適した材料として注目されている。そのため、現在、数多くの研究者によって光触媒活性の高い材料の開発・研究が盛んに行われている。その際、正確かつ簡便な光触媒活性の評価法が求められる。一般的な評価法として、色素 (メチレンブルー) 分解^[1] が挙げられるが、「セルフクリーニング力を直接評価できない」、「可視光応答型光触媒の光触媒活性評価が困難」といった問題がある。そこで、我々は光触媒のセルフクリーニング力を直接的に定量評価できる^[2,3] 水晶振動子マイクロバランス (QCM) に注目した。QCM は吸着・脱離した物質の質量をナノグラムオーダーで検出することができる。本研究では、QCM 法を用いて汚染物質の質量減少から TiO₂ 光触媒活性の定量的評価を行った。

2. 実験手法及び結果、考察

チタン (IV) テトラブトキシドモノマーと 2-メトキシエタノールを混合して作製した TiO₂ 前駆体溶液 (0.25 mol/L) を QCM 上に滴下し、スピコートを行った。その後、アニールを行うことで TiO₂ 薄膜を形成した。Fig. 1 に GIXRD パターンのアニール温度依存性を示す。この GIXRD パターンからわかるように、300°Cではアモルファスとなっており、400°Cと 500°Cでは Anatase TiO₂ (101) のピークが観察された。500°Cにアニールした TiO₂/QCM 試料上に約 1.2 μg/cm² のクエン酸を真空蒸着した。その後、大気中で試料に紫外光を照射し、クエン酸の分解量を QCM の共振周波数の変化量から算出した。クエン酸蒸着から紫外光照射によるクエン酸分解での相対質量を Fig. 2 に示す。紫外光照射による重量の減少量はクエン酸の蒸着量と一致したため、TiO₂ の光触媒活性によってクエン酸が全て分解された様子が観察された。

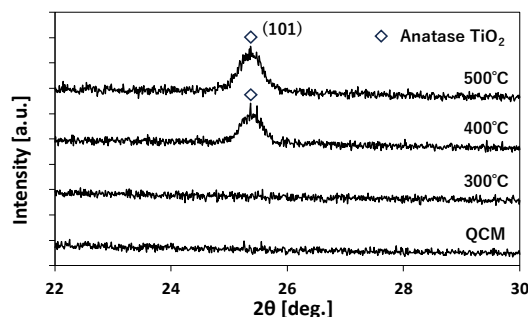


Fig. 1 GIXRD pattern of TiO₂ on QCM.

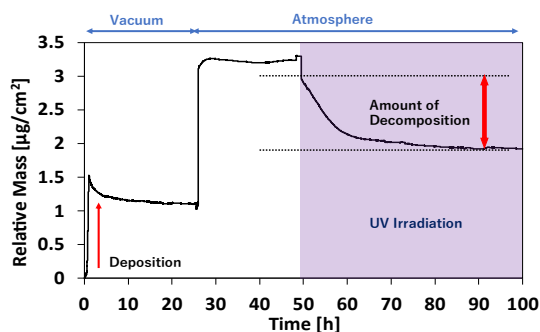


Fig. 2 Relative mass for TiO₂ from deposition of citric acid to UV irradiation.

QCM 法と MB 法における光触媒活性のアニール温度依存性の比較は当日発表する。

[1] C. Xu, *et al. Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 14641-14649 (2014). [2] T. Henry, *et al. J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **421**, 1-10 (2021). [3] N. Shimosako, *et al., Acta Astronaut.* **213**, 29-34 (2023).

炭酸ナトリウムの構造解析と光触媒特性

Photocatalysis characteristic of fabricated sodium carbonate by using sodium bicarbonate

龍谷大理工 ○ 池田 隼人, 山本 伸一

Ryukoku Univ. ○ H. Ikeda, S.-I. Yamamoto

E-mail : shin@rins.ryukoku.ac.jp

はじめに

光触媒とは、光を照射された際に触媒作用を示す物質である。光触媒には、大気浄化、防汚、脱臭、防曇、抗菌、浄水の働きがある。光触媒として用いられる TiO_2 は、安価(7.7 円/g)で、また化学的に安定である。一方で、日常生活において利用される炭酸水素ナトリウム(NaHCO_3)はより安価(2.8 円/g)であり、加熱して得られる炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)は 0.47 円/g と、更に安価であるという特徴がある。本研究では、 NaHCO_3 を加熱することで得られた Na_2CO_3 とメチレンブルー(MB)溶液を用いて光触媒特性を評価した。

実験方法

市販の NaHCO_3 1 g を電気炉で加熱した。加熱は 700°C 1 h. の条件で行った。加熱した粉末はすり鉢を用いて 200 回すり潰した。

NaHCO_3 100 mg および加熱した NaHCO_3 を 0.1 mM のメチレンブルー(MB)溶液 3 mL にそれぞれ 50~200 mg 入れ、透明容器に密閉した。作製した溶液にソーラーシミュレータを用いて 1 時間照射した。その後、遠心分離を 13,400 rpm 10 min. の条件で行った。遠心分離後の上澄み溶液を石英セルに入れ、UV-vis 装置で透過率測定を行った。

実験結果

作製した溶液の透過率測定結果を Fig. 1 に示す。MB の極大吸収波長は波長 664 nm である。その波長に着目すると MB の透過率は 0.031 % であり、加熱した Na_2CO_3 の量が 50 mg, 100 mg, 150 mg, 200 mg と増加するにつれて透過率は 19.2 %, 53.8 %, 60.8 %, 72.5 % と上昇し

た。一方未加熱の NaHCO_3 の透過率は 0.038 % であり、透過率の上昇は確認出来なかった。 NaHCO_3 、加熱した Na_2CO_3 の XRD 測定による構造解析の結果を Fig. 2 に示す。焼成前の粉末(NaHCO_3)と焼成後の粉末(Na_2CO_3)から、 NaHCO_3 および Na_2CO_3 特有のピークを確認した。これらの違いは、 NaHCO_3 が加熱によって、 Na_2CO_3 , H_2O , CO_2 に分解されたためと考えられる($2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$)。

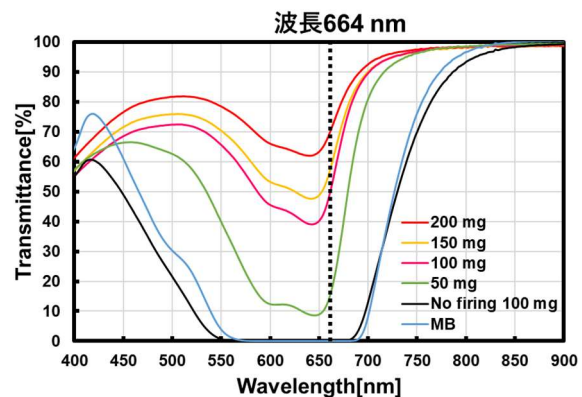


Fig. 1 Transmittances of fired sodium bicarbonate

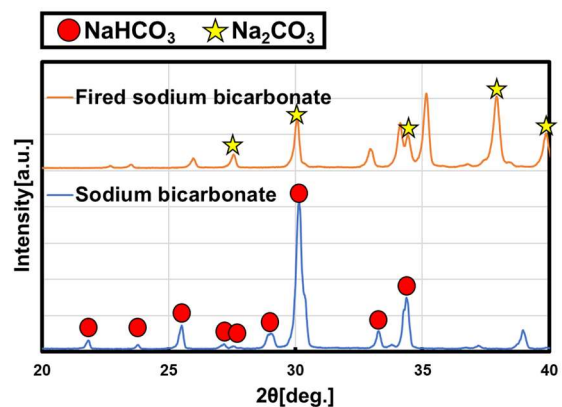


Fig. 2 XRD results of sodium bicarbonate and fired sodium bicarbonate

可視光応答型光触媒における 色素分解反応の励起波長依存性

Excitation wavelength dependence of dye decomposition reaction in visible light photocatalysts

静岡大 ○本庄 克海, 下村 勝, 下迫 直樹

Shizuoka Univ., Katsumi Honjo, Masaru Shimomura, Naoki Shimosako

E-mail: honjo.katsumi.19@shizuoka.ac.jp

1. 研究背景

可視光応答型光触媒は、室内環境においても防汚・抗菌・抗ウイルス性能を発揮する環境浄化材料である。しかし、可視光応答型光触媒においては浄化作用の指標となるセルフクリーニング性能の評価法が確立されていない。紫外応答型光触媒の評価では、色素分子を汚染物質のモデルに利用したメチレンブルー (MB) 分解法が広く用いられている。しかし、色素分解法は色素による光吸収の影響もあり、曖昧な評価法であると言わざるを得ない^[1,2]。また、蛍光灯などの白色光源とカットフィルターを用いて紫外光を除いた可視光を照射する条件下では、可視光応答性が確認できるかどうかにより、光触媒の選択的光吸収が反応に寄与しているかは不明である^[3]。本研究では、単一波長の光照射下で様々な色素の分解を行い、光触媒による色素分解反応の量子効率の波長依存性を調べた。

2. 実験結果

紫外応答型光触媒粉末 (ルチル型 TiO_2 : 高純度化学研究所、アナターゼ型 TiO_2 ST21: 石原産業) および可視光応答型光触媒粉末 (MPT-623: 石原産業) をそれぞれ分光セルに敷き詰め、 $10\ \mu\text{M}$ の MB 水溶液を加えて、暗所に 24 時間放置し吸着させた。吸着液を取り出し、試験液として同濃度の MB 水溶液を 3 mL 加えた。キセノンランプを用いて単色光を 2 時間照射し、20 分毎に吸光度を測定した。光照射はバンドパスフィルターを用いて半値幅 10 nm の波長精度で実施した。図 1 は色素分解反応の量子効率の励起波長依存性である。MPT-623 は紫外応答型光触媒では不活性な 450~550 nm の可視光照射下でも活性が見られる。MB 以外の色素に対しても同様な実験を行ったので、それらの結果は当日発表する。

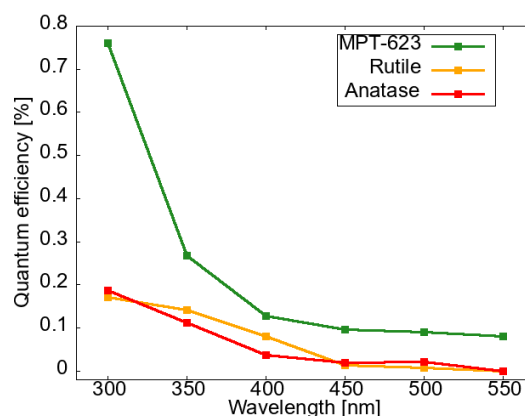


Fig 1 Excitation wavelength dependence of quantum efficiency.

[1] X. Yan, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **429**, 606 (2006). [2] A. Mills, J. Wang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **127**, 123 (1999). [3] B. Ohtani, *denki kagaku* **73**, 1059 (2005).

ステンレスメッシュ上 TiO_2 ナノチューブの焼成温度による光触媒性能への影響Effect of Annealing Temperature on Photocatalytic Performance of TiO_2 Nanotubes

on Stainless Steel Mesh

静岡大学, $\text{O}(\text{M}2\text{C})$ 野村 修司, 下村 勝, 下迫 直樹Shizuoka Univ., $\text{O}(\text{M}2\text{C})$ Shuji Nomura, Masaru Shimomura, Naoki Shimosako

E-mail: nomura.shuji.19@shizuoka.ac.jp

1. 研究背景

繊維産業などから排出される染料廃液には難分解性有機物や色度成分が含まれ、生態系への影響や景観上の問題が懸念されている。このため、物理化学的処理法（吸着、沈殿、逆浸透、凝集）や生物学的処理法（好気性法、嫌気性法）が検討されてきた。その中でも、光触媒による分解は低コストで多くの有機汚染物質を無機化できる点から注目されており、特に TiO_2 はその化学的安定性と高い光触媒活性から多くの研究で採用されている。光触媒活性を向上させる手法の一つとして、光触媒のナノ構造化することで表面積を増加させる手法が挙げられる。そこで、本研究ではステンレスメッシュ上に ZnO 結晶を鋳型として TiO_2 を堆積させることで^[1-4]、大きな表面積を持つ TiO_2 ナノチューブを作製した。本発表では、 TiO_2 ナノチューブの焼成温度による光触媒性能への影響を調査した。

2. 実験および結果、考察

TiO_2 の焼成温度による結晶性の変化を観察するために、X線回折法（XRD）による測定を行った(Fig. 1)。アモルファス状態であった TiO_2 は、400 度以上の焼成によってアナターゼ相へ相転移し、900 度以上の焼成によってルチル相へ相転移した。Fig. 2 にメチレンブルー分解によって評価された光触媒性能の照星温度依存性を示す。アモルファスからアナターゼへの相転移に伴って光触媒性能は向上したが、ルチル相への相転移によって光触媒性能はほとんど失われた。この原因や詳細な結晶構造については当日報告する。

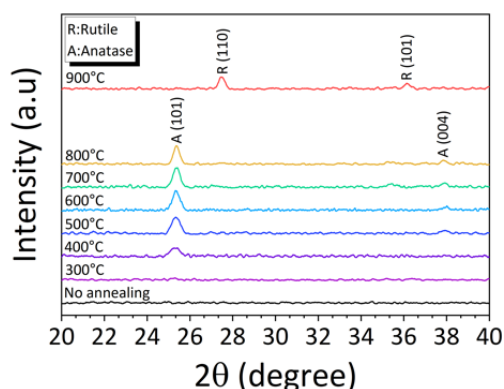


Fig.1 Dependence of XRD pattern on annealing temperature.

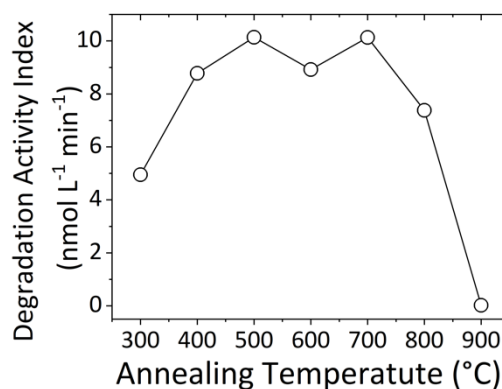


Fig.2 Dependence of photocatalytic performance on annealing temperature.

[1] Endo, R. *et al.*, *Appl Surf Sci* **439**, 954–962 (2018). [2] Foo, K.L. *et al.* *Nanoscale Res Lett* **9**, 429 (2014).[3] J.H. Lee *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 13056–13059. [4] K.H. Kim, *Int. J. Electrochem. Sci.* **9** (2014) 2080–2089.

QCM 法を用いた MoO_3 の光触媒活性の評価

Evaluation of photocatalytic activity for MoO_3 using QCM method

静岡大¹, 上智大² ◯(M1)横家 暉¹, 高橋 海斗², 坂間 弘², 下迫 直樹¹

Shizuoka Univ.¹, Sophia Univ.²,

◯Akira Yokoya¹, Kaito Takahashi², Hiroshi Sakama², Naoki Shimosako¹

E-mail: yokoya.akira.20@shizuoka.ac.jp

1. 研究背景

MoO_3 は、様々なナノ構造の材料が作製可能^[1]、かつ、高い光触媒活性を示すために注目されている^[2]。一般的な光触媒活性の評価方法としてメチレンブルー（MB）の脱色が行われているが、 MoO_3 は水溶性であるため、光触媒活性評価時に MoO_3 が溶解し、光触媒活性が正確に評価できていない可能性がある。そこで我々は、水晶振動子マイクロバランス（QCM）法に着目した。QCM は、ナノグラムオーダーで付着物の質量をリアルタイムでモニタすることができる。これまでに、QCM 法を用いて汚染物質の質量減少から TiO_2 粉末の光触媒活性を評価した^[3]。本研究では、QCM 法を用いて MoO_3 の光触媒活性を評価した。

2. 実験結果

スパッタリング法により QCM 上に MoO_3 薄膜を作製し、その後、大気環境下において 100℃から 400℃でアニールを行った。 MoO_3 /QCM の XRD のアニール温度依存性を Fig. 1 に示す。Fig. 1 より、200℃以下はアモルファスとなっており、300℃では β 相とわずかな α 相、400℃では α 相となった。次に、汚染物質としてクエン酸を MoO_3 /QCM および QCM 試料上に真空蒸着した。その後、試料に紫外線を照射し、クエン酸の分解量を QCM の共振周波数の変化から見積もった。Fig. 2 は QCM および 400℃アニールした MoO_3 /QCM の紫外線照射中の QCM の周波数変化から算出した質量変化を示す。QCM のみより質量が減少したため、400℃アニールの試料は高い光触媒活性を示すことがわかった。光触媒活性のアニール温度依存や作製手法による光触媒活性の違いについて、また、標準的な光触媒材料である TiO_2 との光触媒活性の比較は当日発表する。

[1] Y. Hirose, *et al.*, *Mater. Chem. Front.* 5, 386 (2021).

[2] Q. Liu, *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* 490, 395 (2019).

[3] N. Shimosako, *et al.*, *Acta Astronaut.* 231, 29 (2023).

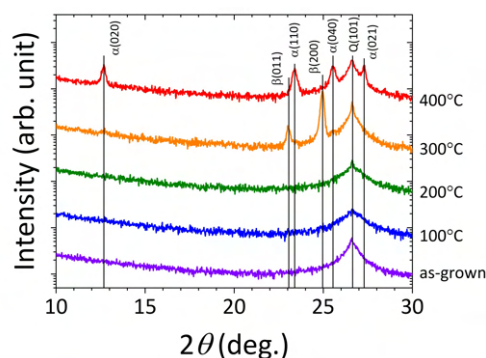


Fig. 1 Annealing temperature dependence of XRD patterns.

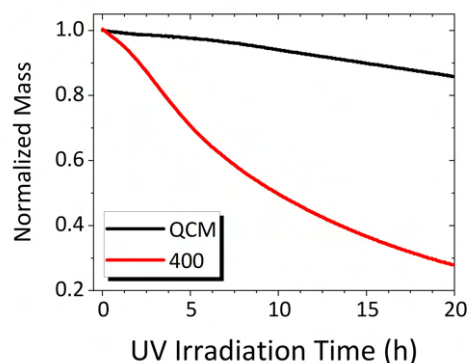


Fig. 2 Decay curves of Relative mass for MoO_3 /QCM and QCM during UV irradiation.

Novel Nanoscale Silver Bismuth Iodide Co-catalyst on Titanium Dioxide Nanofibers for Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction

Chang Gung Univ.¹, Kuo-Ping Chiang¹, Jia-Mao Chang¹, Ting-Han Lin¹, and Ming-Chung Wu^{1*}

E-mail: mingchungwu@cgu.edu.tw

The rapid increase in atmospheric carbon dioxide levels due to human activities, such as burning fossil fuels for power generation and industrial processes has become a major environmental concern. CO₂ levels have risen from 280 ppm to over 400 ppm in recent decades, significantly contributing to the greenhouse effect, leading to global warming and climate change. To combat these effects, the Paris Agreement of 2015 aims to limit the global temperature increase to well below 2°C above pre-industrial levels, with an aspirational target of 1.5°C. Solar-to-fuel via photocatalytic CO₂ reduction stands out among other solutions. Creating a high photoresponse and enriching the active sites are essential for achieving photocatalytic reactions. In this work, we demonstrated a novel methodology to prepare silver bismuth iodide as cocatalyst decorated onto TiO₂ NFs, involving a hydrothermal reaction and unique solid-gas reaction. First, Ag nano-seed was precipitated on TiO₂ NFs through the hydrothermal method. Next, the conversion of Ag to AgI was conducted through immersion in a low concentration of hydriodic acid (HI). Thereafter, BiI₃ with the desired amount was chemical-vapor deposited on the as-prepared template to construct a heterostructure of silver bismuth iodide (SBI), noted as SBI/TiO₂ NFs. In photocatalytic CO₂ reduction, it showed that the CO and CH₄ production rate of SBI/TiO₂ NFs was 2.68 (μmol/g.h) and 0.45(μmol/g.h), which was higher than that of the commercial AEROXIDE P25 and TiO₂ NFs. In repeated experiments, SBI/TiO₂ maintained its original 76.3% (CO production) and 80.0%(CH₄ production) efficiency after 5 time CO₂ reduction experiments. In summary, SBI/TiO₂ can be successfully combined by one-step hydrothermal and chemical vapor deposition method, and the photocatalytic activity of SBI/TiO₂ can be enhanced by adjusting different ratios of BiI₃ and the optimal calcination temperature, which is a new solution for TiO₂ in the field of CO₂ reduction.

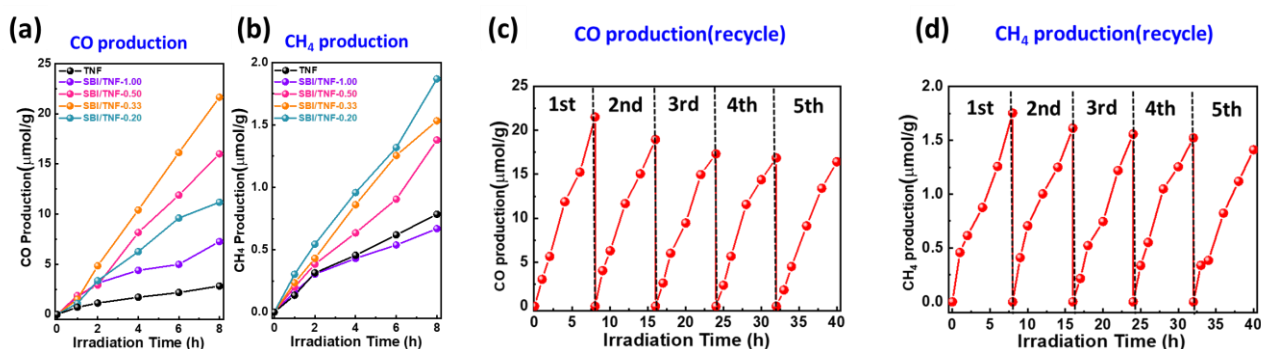


Fig1. Quantities of generated (a) CO and (b) CH₄ during CO₂ photocatalytic reduction with various molar ratios of SBI/TNF, (c) Repetitive photocatalytic CO₂ reduction reactions show quantities of (d) CO and (e) CH₄ for SBI/TNF-0.33.

酸化チタンナノ粒子と繊維状リン酸カルシウムの複合シートの作製

Fabrication of hybrid sheet composed of titanium dioxide nanoparticles on fibrous calcium phosphates

上智大理工¹, 日大理工², 東医歯大生材研³, 静岡大電研⁴

○(D1) 梶原 奨平¹, 板谷 清司^{1,2}, 桑原 英樹¹, 遠山 岳史², 横井 太史³, 佐々木 哲郎⁴, 黒江 晴彦¹

Sophia Univ.¹, Nihon Univ.², Tokyo Medical and Dental Univ.³, Shizuoka Univ.⁴, °Shohei Kajiwara¹,

Kiyoshi Itatani^{1,2}, Hideki Kuwahara¹, Takeshi Toyama², Taishi Yokoi³, Tetsuo Sasaki⁴, Haruhiko Kuroe¹

E-mail: s-kajiwara-2i9@eagle.sophia.ac.jp

I. 緒言: 近年, 酸化チタン (TiO_2) が有する光触媒効果を環境の除菌抗菌等に用いる試みがなされている。歯や骨の主成分である水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: HAp) と TiO_2 を組み合わせた光触媒材料は, 前述の用途への応用が期待できる [1]。本研究では HAp の前駆体として, 長軸長が 1 mm を超える繊維状リン酸八カルシウム ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: OCP) に着目した [2]。この OCP は, 熱処理後に繊維の形態を保持したまま HAp へと相変化する過程で見いだされた。本研究では, 抗菌効果を有するフィルターへの応用をめざして, TiO_2 ナノ粒子と OCP との複合化およびその熱処理条件を検討した。

II. TiO_2 ナノ粒子の調製: シュウ酸チタンアンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を均一沈殿法と水熱処理を用いて加水分解することによって TiO_2 ナノ粒子を調製した。これを, 同じく均一沈殿法で調製した繊維状 OCP に担持させ, 650°C , 20 分間熱処理を行って複合化した。

II. TiO_2 ナノ粒子の評価: TiO_2 ナノ粒子は 20 ~ 40 nm の大きさであった (電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察)。粒子は 3 nm 程度の結晶子径を有するアナターゼ型 TiO_2 ($\alpha\text{-TiO}_2$) の他に非晶質相が含まれていた (X 線回折 (XRD) と Rietveld 解析)。非晶質相にはシュウ酸イオンやアンモニウムイオンが含まれていた (赤外分光)。熱処理すると形態は特に変化がなかったが, $\alpha\text{-TiO}_2$ の結晶子径は 33 nm まで増大した。

III. 複合化シートの評価: FE-SEM 観察によると, OCP 由来で, 長軸長が 1 mm またはそれ以上, 短軸径が 約 $2\text{ }\mu\text{m}$ の繊維状材料の表面に, 20 ~ 40 nm の TiO_2 ナノ粒子が分散していた (Fig. 1 (a) ~ (c))。XRD 測定および Rietveld 解析では 4 nm 程度の結晶子径を有する $\alpha\text{-TiO}_2$ の他, OCP の熱分解によって生成した HAp と γ 型二リン酸カルシウム ($\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) が検出された (Fig. 2)。単独の $\alpha\text{-TiO}_2$ の結晶子径 (33 nm) と比べ, 複合化後の $\alpha\text{-TiO}_2$ のそれ (4 nm) が小さかったことから, 熱処理中に TiO_2 ナノ粒子と繊維状 OCP との間で化学結合が形成され, $\alpha\text{-TiO}_2$ 結晶子の成長が抑制されたことが示唆された。この複合シートに滴下したメチレンブルー溶液の光分解により, 光触媒機能を確認した。

IV. 結言: TiO_2 ナノ粒子と繊維状 OCP を含むシートから, 熱処理により化学結合を強化して, 光触媒機能を有する複合シートを作製した。

この研究の一部は生体医歯工学共同研究拠点の助成および JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム JPMJSP2169 の支援を受けた。

[1] 野波 亨, "図解光触媒とアパタイト第 2 版" 日刊工業新聞社 (2024)。

[2] R. Kuniya *et al.*, *Phosphorus Res. Bull.*, **32**, 14-20 (2017)。

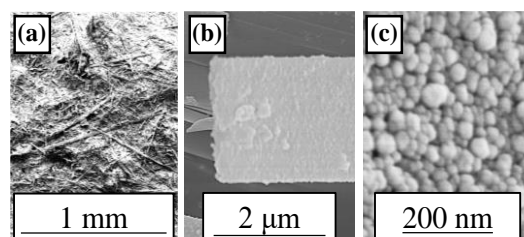


Fig. 1: FE-SEM images of the hybrid sheet composed of TiO_2 nanoparticles on fibrous calcium phosphates.

(a) Overall view (b) Low magnification
(c) High magnification

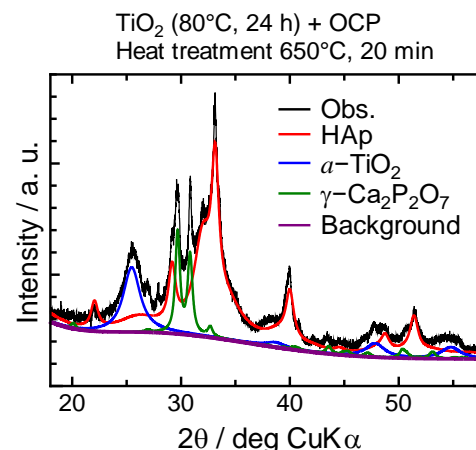


Fig. 2: Rietveld result based on the XRD pattern of hybrid sheet.

サイクリックボルタンメトリーによるアルミニウムドーピングが SrTiO₃ の光触媒活性に与える影響

Effect of Al Doping on the Photocatalytic Activity of SrTiO₃ by Cyclic Voltammetry

○(D)馬 嘉悦¹, リップマー ミック¹ (1. 東大物性研)

○(D)Jiayue Ma¹, Mikk Lippmaa¹ (1. ISSP, Univ. of Tokyo)

E-mail: mjiayue@issp.u-tokyo.ac.jp

Al-doped SrTiO₃ (SrTiO₃:Al) has been recently reported to be one of the most efficient materials[1] for solar driven water splitting but the role of Al doping is not fully understood. Possible explanations such as eliminating the Ti³⁺ recombination centers and in-gap hole trap sites [2] have been reported, but the evidence is insufficient, and the mechanism by which Al doping reduces carrier recombination is also not well understood.

Al-doping can be complicated because Al can substitute at both the Sr and Ti sites. Depending on the doping site, the Fermi level will be pushed higher or lower while the band gap stays essentially the same, thus the effect of doping could be different. In the case of low-level Ti-site doping, the *p*-type doping seems to form a compensating defect state[3] in the gap and as a result eliminates the combination center state[4], or directly a trap state to trap holes[2]. Both paths lead to a common result of lowering the recombination rate and increasing the photocarrier lifetime.

Although investigation of the Al-doping mechanism by photoluminescence lifetime measurement has been reported recently[4], the observed lifetime changes cannot be used to directly determine the recombination mechanism.

Therefore, methods that can probe carrier diffusion length, such as cyclic voltammetry (CV) in thin films with controlled thickness should be considered. In such measurements, single crystalline films are necessary and simple drop-coated layers using powders of SrTiO₃:Al is not feasible.

Despite that the role of Al doping is unclear, the doping-site can be manually controlled by adjusting synthesis conditions[6]. It is believed that Al favors the Ti-site when a crystal is grown in oxidizing conditions. Therefore, a synthesis method that can provide a wide range and high precision control of the oxygen activity, such as Pulsed Laser Deposition (PLD) is indispensable.

The main goal of this research is to study the doping mechanism of Al and determine experimentally if the substitution site can be controlled by varying the ambient oxygen pressure during crystal growth. The doping of Al in SrTiO₃ is studied in thin films grown by PLD followed by post-annealing under reducing or oxidizing conditions. The chemical potential changes are observed by measuring the photoelectrochemical water splitting activity by cyclic voltammetry.

References

- [1] T. Takata, J. Jiang, Y. Sakata, et al. *Nature*, **581**, 411(2020).
- [2] L. Rusevich et al., *J. Phys. Chem. C*, **126**, 21223 (2022).
- [3] J. Robertson and S. Clark, *Phys. Rev. B*, **83**, 075205 (2011).
- [4] R. Li, T. Takata, B. Zhang, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62**, e202313537(2023).
- [5] L. L. Rusevich, E. A. Kotomin, G. Zvejniece, et al. *J. Phys. Chem. C*, **126**, 21223(2022).
- [6] R. K. Astala, and P. D. Bristowe, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **12**, 79 (2004).

反応性スパッタリングを用いた酸化チタン成膜における窒素添加効果

Effect of nitrogen addition in titanium oxide deposited using reactive sputtering

名城大理工, °(M2) 安藤 秀太, 太田 貴之

Meijo Univ., °Shuta Ando, Takayuki Ohta

E-mail: 233427001@ccmailg.meijo-u.ac.jp

1. はじめに

光触媒による水分解は、二酸化炭素を排出しない水素製造技術として注目されている。アナターゼ型酸化チタン(TiO_2)は、化学的安定性、強い酸化分解力、超親水性などといった性質を持つ光触媒材料である。しかしながら、アナターゼ型 TiO_2 のバンドギャップは 3.2eV と大きく、紫外光しか吸収できない。この課題を解決するために、 TiO_2 にアニオンや遷移金属をドーピングする研究が行われている。これらの方法では、価電子帯と伝導帯の間に新しいエネルギー準位が形成されることより可視光応答化が実現される。アニオンドーピングの一種である窒素ドーピングは、窒素が化学的に安定であることや、窒素の半径が他のアニオンに比べて小さく酸素と同等であるために、結晶構造に与える影響が少ない等の利点がある。これまで、反応性スパッタリング法で成膜された窒素ドーピングアナターゼ型 TiO_2 膜では、13.6%の高い窒素含有量で 1.91eV のバンドギャップがえられることが報告されている[1]。更なるバンドギャップの縮小には窒素ドーピング量の増大が求められるが、酸素の親和性の高さが高濃度窒素ドーピングの障壁になっている。

本研究では、酸素及び窒素ガスを用いた反応性スパッタリングにより、窒素ドーピング TiO_2 の成膜を行った。窒素ガス流量一定の条件下で酸素ガス流量比を変化させて、膜中の窒素含有量と光学的バンドギャップを調べた。

2. 実験方法

13.56MHz の高周波電源を用いた RF マグネトロンスパッタリング装置により、ガラス基板上に窒素ドーピング TiO_2 を成膜した。2 インチのチタンターゲット(99.99%)に 125W の RF 電力を印加した。また、ターゲット-基板間の距離を 45mm、チャンバー内圧力を 0.5Pa とした。アルゴン/酸素/窒素混合ガスの総流量を 21sccm

とし、窒素ガス流量 11sccm を一定としてアルゴンに対する酸素ガス流量比 ($\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{Ar})$) を 4.5% から 10% まで変化させた。

3. 実験結果

Fig.1 に窒素ドーピング TiO_2 膜の窒素含有量とバンドギャップの酸素ガス流量比依存を示す。酸素ガス流量比を減少させると窒素ドーピング TiO_2 膜中の窒素含有量は 2.2% から 16.4% まで増加した。このとき、バンドギャップは 3.1eV (399nm) から 1.8eV (689nm) まで減少し、可視光応答化を示した。酸素ガス流量比を減少させると膜中の酸素が減少し、プラズマから供給された窒素とチタンの結合が促進されたことで、価電子帯の上に窒素による新しいエネルギー準位が形成されたと考えられる。窒素ガス流量一定の条件下で酸素ガス流量比を変化させることで、窒素含有量 16.4% でバンドギャップ 1.8eV を持つ窒素ドーピング TiO_2 が得られた。

4. 参考文献

- [1] Y. J. Jin et al., J. Phys. Chem. C, 122, 16600 (2018).

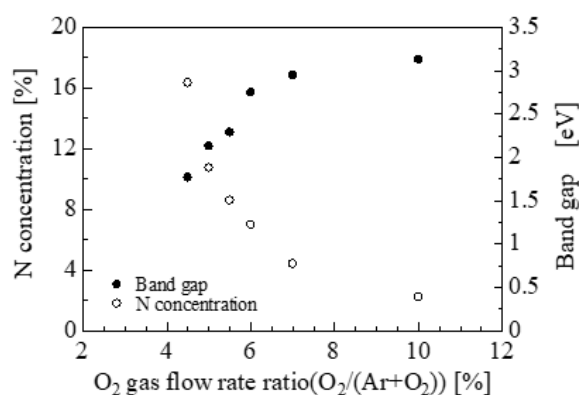


Fig. 1 Band gap and N concentration of N-doped TiO_2 film as a function of oxygen gas flow rate ratio.

TiO₂/Cu 積層薄膜のアニール処理による光触媒効果の向上

Improvement of photocatalytic effects of multilayered TiO₂/Cu thin-films

by vacuum annealing treatment

工学院大, °(M1C) 伊藤龍斗, 鷹野一郎

Kogakuin Univ., °Ryuto Ito, Ichiro Takano

E-mail: cm24008@g.kogakuin.jp

1. 緒言

地球環境を改善するための手段として、太陽光を利用した水素発生や人工光合成を目的とした光触媒の研究が盛んである。主に製品化されている光触媒の機能として挙げられるのは、抗菌、脱臭、防曇、防汚、そして、空気清浄、水清浄の6つである¹⁾。これらすべての機能は、光触媒の強い酸化力と超親水性という二つの特徴で説明されている。

本研究室では TiO₂ を主体とした光触媒の高効率化について検討しており、先行研究では Cu 層を酸化チタン層の下層に挿入することで光触媒効果の向上を確認した²⁾。本研究では、高効率化が Cu 層の表面プラズモン共鳴により生じるホットキャリアだと考え、真空アニール処理時間を変化させることで欠損とキャリアを変化させ、触媒効率との関連性について調査した。

2. 実験方法

試料基板として無アルカリガラス Eagle XG を用い、マルチプロセスコーティング装置 (BC5146, ULVAC Corp.) により反応性及びスパッタリングにより成膜を行った。成膜後に真空アニールを 0, 2, 3 時間とし 3 種類の試料を作製した。各層の成膜条件は統一し、アニール時間のみに変えている。また、Cu 層の厚さ 30 nm は、先行研究から得られた最適値である²⁾。

光学特性は紫外可視分光光度計 (UV-2550, 株式会社島津製作所) を用いて測定した。結晶構造は薄膜 X 線回折装置 (SmartLab, Rigaku Co.Ltd.) を用いて入射角 0.4° で測定した。光触媒特性は、石英セルを濃度 10 ppm, 3 ml のメチレンブルー溶液で満たし、試料を浸漬し色度変化から評価した。

3. 結果および考察

図 1 の光触媒特性は、反応開始時における単位時間当たりのメチレンブルー透過率を光触媒効率として示した。アニールを 3 時間行った試料の効率が最も高くなり、処理時間が長いほど向上することが分かる。アニールにより生じた欠損が励起したキャリアの再結合を抑制すると考えられた³⁾。

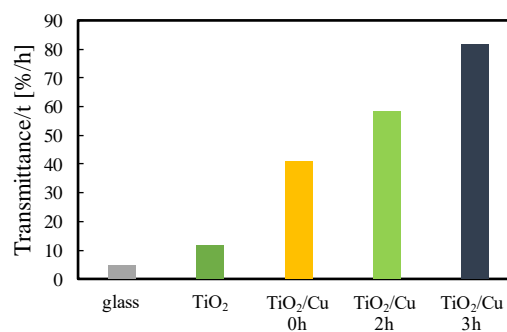


Fig. 1 Photocatalytic property of TiO₂-based multilayer films

4. 結言

本研究では、TiO₂/Cu 積層薄膜の高効率化が Cu 層の表面プラズモン共鳴により生じたホットキャリアと推測した。そこで、酸素欠損によるキャリア制御を目的に真空アニール処理を行ったが、大幅な効率上昇が確認された。今後はキャリア濃度、及び移動度との関係性を調査する。

参考文献

- 1) 藤嶋昭; “第一人者が明かす光触媒のすべて—基本から最新事例まで完全図解” (2017)
- 2) 武田克行, 他; “TiO₂/Cu, Cu₂O 薄膜の可視光下における光触媒効果” 表面技術協会第 147 回講演大会, p61 (2023).
- 3) Pooja P. Sarngan, Agasthiyaraj Lakshmanan, Debabrata Sarkar; Chemosphere, 286 (2022) 131692.

La 添加 SrTiO₃ 光触媒による水素生成

Photocatalytic hydrogen generation from La-doped SrTiO₃

東海大学大学院工学研究科¹, 東海大学マイクロ・ナノ研究センター², 東海大学工学部応用化学科³

(M2) 板橋達也¹, 源馬龍太^{1,2,3}, 高尻雅之^{1,3}

Graduate School of Engineering, Tokai Univ.¹, Micro/Nano Technology Center, Tokai Univ.², Department of Applied

Chemistry, Faculty of Engineering, Tokai Univ.³, (M2) Tatsuya Itabashi¹, Ryota Gemma², Masayuki Takashiri³

E-mail: 3cajm005@mail.u-tokai.ac.jp

1. 緒言

地球温暖化の進行は、近年二酸化炭素 (CO₂) 濃度の上昇に伴い深刻化しており、持続可能な社会を実現するためには、CO₂ 排出量の削減と炭素のリサイクルを目指したカーボンニュートラル社会の構築が急務となっている。そこで水素エネルギーの活用を目標とした研究が世界的に進められている。しかし、水素は地球上に単体として存在しないため、水の電気分解や光触媒を用いた水の分解などの方法で水素を生成する必要がある。その中でも光触媒を用いた水素生成は、太陽光などの再生可能エネルギーを利用して行われ、二酸化炭素を排出せず、水素と酸素のみが生成されるため、クリーンな水素生成法である。なかでも SrTiO₃ は遷移金属や希土類金属をドーピングすることにより水分解光触媒として作用する[1]。さらに SrTiO₃ は熱的、化学的、光化学的に安定であり人体に無毒[2]である。本研究では、人体に無毒で安定な水分解光触媒 SrTiO₃ に La をドーピングし、助触媒として Pt 担持した試料を作製し、La 添加量が水素生成速度に与える影響の調査を行った。

2. 実験方法及び、結果

TiO₂ 粉末 (富士フィルム和光純薬株式会社 99%)、SrCO₃ (富士フィルム和光純薬株式会社 95%)、La₂O₃ (メルク 純度 99.5%)、を Ar 雰囲気グローブボックス内で計量し、ボールミリングにより混合を行った。その後、結晶性の向上と炭酸化合物の除去のために電気炉を使いフラックス法を用いて、SrTiO₃ 試料粉末の作製を行った。得られた粉末試料に H₂PtCl₆・H₂O (富士フィルム和光純薬会社 98.5%)を用いて含浸法により Pt を 3 wt% 担持させた。担持後は、塩化物の除去のため電気炉にて再度加熱をし、固定床式触媒反応装置にて水素還元処理を行った。その後ガスポート付き三角フラスコに試料 0.5 g 蒸留水 5 mL を投入し内蔵型 UV 硬化装置(HLR1000B-

23)により UV を照射し、ガスクロマトグラフィー(GC)を用いて、水素生成挙動を評価した。UV 照射後約 30 分から GC より水素が検出され 6 時間 UV を照射した試料からは 0.018 mL の水素が生成された。

参考文献

[1] R. Konta, T. Ishii, H. Kato, A. Kudo, J. Phys. Chem. B 2004, 108, 8992-8995.

[2] S. Patial, V. Hasija, P. Raizadaa, P. Singha, A. A.P. K. Singh, A. M. Asiri, J. Environmental Chemical Engineering, 8 (2020)103791/

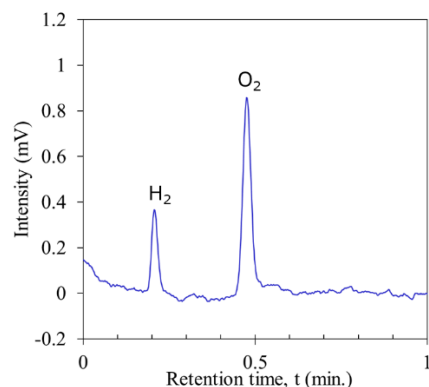


Figure 1 Gas chromatogram after UV irradiation for 6 h.

酸化チタン薄膜における酸素欠損と光触媒活性の相関

Correlation between oxygen defects and photocatalytic effects in anatase titanium oxide

名工大応物¹, 神奈川県立産業技術総合研究所² ○本田 光裕¹, 森山 滉大¹, 落合 剛²

NITech.¹, KISTEC², °Mitsuhiro Honda¹, Kodai Moriyama, Tsuyoshi Ochiai²

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

【研究背景】光触媒反応は、(a)光吸収、(b)電荷分離・電荷輸送、(c)表面電荷捕捉・分子吸着、(d)物質輸送といった歯車が揃って協奏的に起こる。[1] アナターゼ型 TiO₂ 光触媒において、酸素欠損は、(a-c)に寄与し活性を増大することが知られる。一方で、励起子の再結合中心となり低活性化に寄与することも報告されており、その役割について系統立った理解は得られていない。[2] 本研究では、酸素欠損を制御した緻密な酸化チタン薄膜を用いて、酸素欠陥種や相対密度が光触媒反応速度へ与える影響を検証した。

【実験方法】緻密な酸化チタン薄膜を、マグネトロンスパッタリング法により作製した。合成石英基板を真空チャンバー内に固定し、 1.6×10^{-3} Pa まで真空引きを行った後、チャンバー内にアルゴン及び酸素ガスを 4 : 1 の分圧比でチャンバー内に流入し、全圧 1 Pa、電力 200 W でプレスパッタを 15 分間、同条件で 4 時間のスパッタ成膜を行った。ターゲットと基板感距離は 42 mm とし、ターゲットとしてはチタン金属を用いた。酸素欠損状態を制御するために、加熱による石英基板の前処理と成膜した試料の水素雰囲気化におけるアニールを行った。欠陥状態や結晶構造の評価をフォトルミネッセンス (PL) 分光や XRD にて評価した。薄膜の光触媒活性をメチレンブルーの退色速度により評価を行い、酸素欠陥種や相対密度と反応速度の相関を得た。

【結果と考察】

図 1 と 2 に、水素雰囲気化においてアニールした薄膜の XRD パターンと PL スペクトルを示す。XRD パターン (図 1) より、得られた薄膜はすべてアナターゼ型酸化チタンであり、アニール温度の上昇に伴う結晶子サイズの減少が観察された。また、結晶子サイズ (20-50 nm) と光触媒反応速度の相関を得たところ、負の相

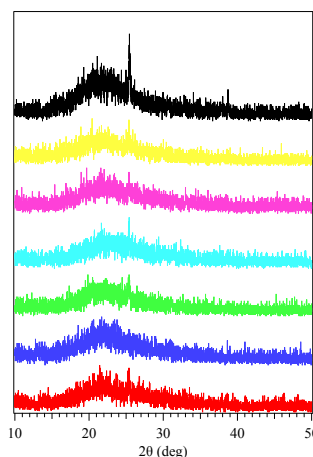


Fig. 1 XRD patterns

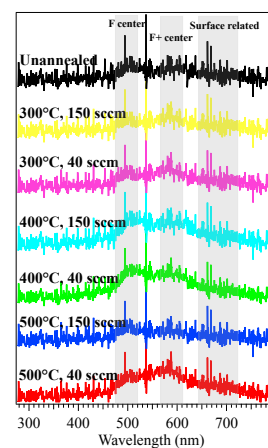


Fig. 2 PL spectra

関がみられた。PL スペクトル (図 2) においては、酸素欠損に起因するピーク (F、F⁺センター) と表面層欠陥に起因するピークが観察された。F⁺センターの信号強度比と光触媒活性には正の相関があり、一方で、F センターが支配的な膜は光触媒活性が低くなる傾向がみられた。

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 23K17817 の助成を受けたものです。

【参考文献】 [1] K. Takanabe, ACS Catal. 2017, 7, 8006-8022, [2] X. Pan et al., Nanoscale, 2013, 5, 3601-3614

$\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3 / \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 界面における イオン伝導特性のナノファイバ化による効果

Effect of nanofiberization on ionic conduction properties

at $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3 / \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ interface.

鹿児島大院 理工 \circ 大浦健太郎、黒木雅哉、小原雅史、野見山輝明、堀江雄二

Kagoshima Univ. \circ K. Oura, M. Kurogi, M. Obara, T. Nomiyama, Y. Horie

Email : k9105667@kadai.jp

1. はじめに

近年、固体電解質を用いた全固体蓄電池が安全性、高エネルギー密度、小型化などといった観点から注目を浴びている。しかし、固体電解質を用いた全固体蓄電池を実現するためには、イオン伝導度の低さや電極界面での接続の悪さなどの課題を克服しなければならない。

先行研究[1]では、電解液を用いた測定により負極材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)を電界紡糸法でナノファイバ(NF)化することで、電解液とLTOとの接触面積が増大してイオンの挿入深さが減少し、充放電特性が向上することを示した。そこで本研究では、固体電解質である $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ (LLTO)[2]をNFのネットワーク中へ挿入することで、電解液の場合と同様の効果を得ることを目指すことにした。LLTO/LTO-NF膜の作製方法による界面でのイオン伝導特性への影響を調べ、LLTO/LTO平坦膜の場合と比較した。

2. 実験方法

LTO-NF膜の作製には、チタンイソプロポキシド(TTIP)、酢酸リチウム、無水エタノール、酢酸、精製水、ポリビニルピロリドン(PVP)を混合した溶液を用い、電界紡糸法で製膜後、大気中 600°Cで4時間焼成した。

LLTO溶液には酢酸ランタン 1.5水和物、TTIP、酢酸リチウム、イソプロパノールを混合したものをを用い、焼成後のLTO-NF膜に滴下し減圧することでNFネットワーク中に浸透させ、大気中 600°Cで10分焼成した。

LLTO/LTO平坦膜は上記の溶液を用いてスピンコート法で作製した。LTO平坦膜を大気中 600°Cで4時間焼成した上に、LLTOを積層させて大気中 600°Cで10分焼成した。対極としてAu膜をスパッタ法で製膜した。

3. 結果と考察

Fig.1(a)のLLTO/LTO平坦膜の断面SEM像からLTOとLLTOの界面に隙間が無く、(b)のLLTO/LTO-NF膜においてもLTO-NFネットワークの隙間にLLTOが十分に充填されていることを確認した。これらの膜の充放電特性を評価するため、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定および定電流充放電(CC)測定を行った。LLTO/LTO平坦膜の室温における結果を Fig.2(a)と(b)に示す。(a)の放電曲線より、

LLTO/LTO平坦膜の放電容量は15.7 mAh/gであったが、これはLTO平坦膜の電解液を用いた場合の75 mAh/gの20%程度であり、LTOの理論容量175 mAh/gの10%に満たなかった。これは電解液の場合は結晶粒の全面を覆うのに対し、固体電解質の場合は結晶粒同士の接触面積が小さくなるためであると考えられる。

講演では、LLTO/LTO-NF膜の充放電特性およびLLTO/LTO平坦膜との比較についても述べる予定である。

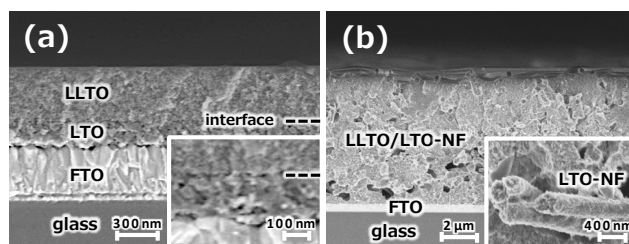


Fig.1 SEM images of cross section of (a)LLTO/LTO thin flat film and (b) LLTO/LTO-NF thin film.

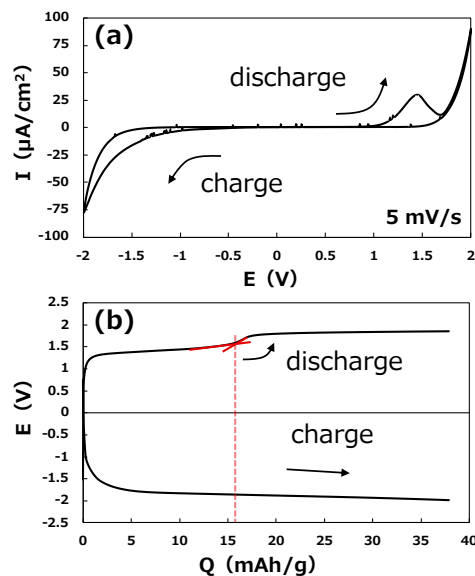


Fig.2 (a)Cyclic voltammogram and (b)charge/discharge curves of LLTO/LTO thin flat film electrodes.

[1]黒木雅哉ら 応用物理学会九州支部学術講演会 26Aa-4 (2022)

[2]Z. Zheng *et al.* J. Electrochem. Soc. 161, A473 (2014)

本研究は JSPS 科研費 20K05344、24K08203 の助成を受けたものです。

酸化物系固体電解質 Na_3OBr へのイオン導入による構造変化とイオン伝導性の評価

Evaluation of structural change and ionic conductivity of oxide-type all-solid-electrolyte Na_3OBr by ions doping

(東理大理¹, 東洋大工業技術研²) ○大崎 祐揮¹, 村山 真理子^{1,2}, 趙 新為¹

○Yuki Osaki¹, Mariko Murayama^{1,2}, Xinwei Zhao¹

Tokyo Univ. Sci¹, Toyo Univ. Research Inst. of Industrial Technology²

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

1. 緒言

ナトリウムイオン電池は安価な材料を用いて製造可能であり、ポストリチウムイオン電池として期待されている。また、酸化物系固体電解質は化学的安定性に優れ、これを用いた全固体ナトリウムイオン電池は高い安全性を有している。しかし、現行の有機液系電解質と比較しイオン伝導性が低い^[1]ため、実用化には高イオン伝導性固体電解質の開発が求められる。密度汎関数理論計算によると、格子歪みの大きさとイオン移動障壁の間に強い相関があることが報告されている^[2]。当研究室ではアンチペロブスカイト型固体電解質 Na_3OBr の開発に際し、酸素イオンの一部を硫黄イオンに^[3]、臭化物イオンの一部をヨウ化物イオンに置換^[4]して歪を導入し、イオン伝導性の向上を確認した^[4,5]。本発表では、硫黄イオンとヨウ化物イオンでそれぞれ置換した $\text{Na}_3\text{O}_{1-a}\text{S}_a\text{Br}_{1-b}\text{I}_b$ を作成し、格子歪みとイオン伝導性の関係について議論する。

2. 実験方法

電解質 $\text{Na}_3\text{O}_{1-a}\text{S}_a\text{Br}_{1-b}\text{I}_b$ ($a=0.1, 0.15, 0.2, b=0.1, 0.2, 0.3$)は、 Na_2O , NaBr , Na_2S , NaI をそれぞれ乳鉢粉砕したものをるつぼに入れ、赤外線加熱炉にて焼結することで作成した。 a は硫黄イオン、 b はヨウ化物イオンの導入量であり、 $a=0.1$ の場合は酸素イオンの 10 %を硫黄イオンで置換したことを表す。得られた試料に対し、粉末 X 線回折(XRD)、交流インピーダンス測定を実施した。

3. 結果と考察

作成した試料の XRD パターンを Fig.1 に示す。試料は 330 °C で 4 回に分け計 24 時間加熱した。前駆体のピークは観察されず、目的試料の合成が確認された。しかし、 $\text{Na}_3\text{O}_{0.80}\text{S}_{0.20}\text{Br}_{0.90}\text{I}_{0.10}$ は前駆体である NaBr のピークが観測された。そのため焼結温度を 345 °C に変更した結果、不純物ピークが観測されなくなり目的試料の合成が確認された。当日はインピーダンス測定の結果を含めた解析結果について報告する。

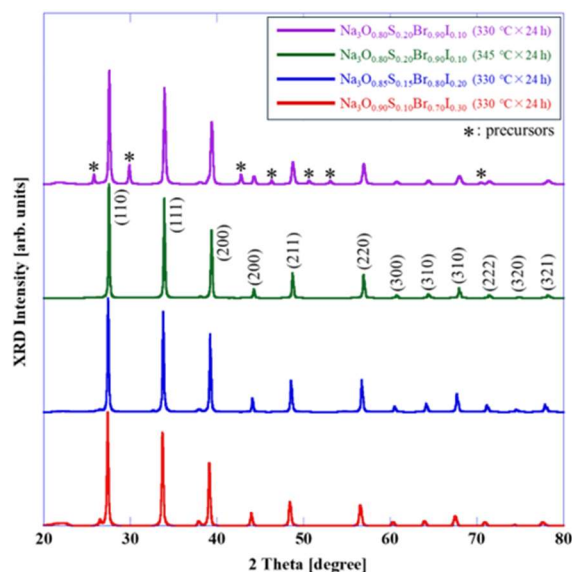


Fig.1 XRD patterns of $\text{Na}_3\text{O}_{1-a}\text{S}_a\text{Br}_{1-b}\text{I}_b$

($a=0.1, 0.15, 0.2, b=0.1, 0.2, 0.3$).

- [1] C. Haiying et al, Energy Environ. Sci, 2017,10, 1075-1101.
- [2] K. Kim et al, J. Mater. Chem, A 7 (2019) 3216-3227.
- [3] Y. Wang Y et al, J. Power Sources 2015, 293 735.
- [4] W. Shi et al, J. Optics and Photonics, 13, 189-198.
- [5] H. Asakawa et al., Jpn. J. Appl. Phys. 61 (2022) SD1008.

水に分散した α -Fe₂O₃ 粒子表面のバンド端エネルギーの評価 —大気中光電子収量分光法を用いたアプローチ—

A new method for evaluating surface electronic energy of α -Fe₂O₃ particles dispersed in aqueous solution: an approach using photoemission yield spectroscopy in air.

都産技研¹ ◯木下真梨子¹, 柳田さやか¹, 染川正一¹, 柳捷凡¹, 桑原聡士¹

Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute¹,

◯Mariko Kinoshita¹, Sayaka Yanagida¹, Shoichi Somekawa¹, Syouhan Yanagi¹, Satoshi Kuwahara¹

E-mail: kinoshita.mariko@iri-tokyo.jp

水溶液中の微粒子表面は、表面官能基の解離や溶質の分子吸着が起こり、表面電位が変化する。この水相界面の粒子の電位の測定は、粒子が電極に塗布された場合など、電気回路に組み込まれていれば可能であるが、分散状態では知ることができない。半導体微粒子を水に分散させて利用する光触媒材料の場合、酸化力に影響する価電子帯上端のエネルギー、還元力に影響する伝導帯下端のエネルギーは表面電位の変化とともにエネルギー位置がシフトする。そのため、光触媒の反応性を議論するためにはこのシフトしたエネルギー位置を知る必要がある。本研究では、この半導体—水界面のシフトした価電子帯上端のエネルギー (E_V) を大気中光電子収量分光法 (PYSA 法) により評価する方法を開発したので報告する。

本研究では α -Fe₂O₃ 粒子を用いて実験を行った。 α -Fe₂O₃ では S. Chatman らの先行研究により、表面電位の pH 依存性が電気化学的に回路に組み込まれた状態で評価されている[1]。著者らは α -Fe₂O₃ 粒子の分散液の pH を調整し PYSA 測定を行った。その結果、ネルンスト式によって予測される pH による E_V の変化を、PYSA 法でとらえることができた (図 1)。この E_V は、電気化学的にインピーダンス分光法により評価した E_V の値と近い値となった。また電解質濃度によって pH による E_V の変化に違いが見られることも分かった。これは先行研究[1]で提案されている、表面水酸基の pKa に分布があることが原因と考えている。

次に、溶質分子の表面吸着が E_V に与える影響についても検討した。6 種類の双極子モーメントの大きさが異なるフェノールおよびその誘導体分子を溶解させた α -Fe₂O₃ 粒子の分散液について PYSA 測定を行った。その結果、溶質分子の双極子モーメントの大きさと、分子吸着に伴う E_V の変化量に相関があることが分かった。また、溶質分子の吸着量を評価し、pH により変化する吸着量と E_V の変化量の相関性を調べたところ、両者の相関は小さいことが分かった。これは配向をもって吸着している分子層が表面最表層に限られるためと考えている。

[1] S. Chatman., et al., *J Colloid Interface Sci*, **391**, 125(2013).

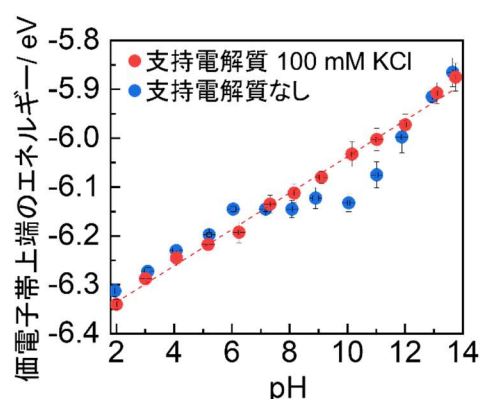


図 1 水溶液中に分散した α -Fe₂O₃ 粒子表面の pH による E_V の変化。

The influence of defect density on the Kondo Effect and Anomalous Hall Effect in γ -Al₂O₃/SrTiO₃ Heterostructures

ISSP, Univ. of Tokyo¹, °Jiwon Yang¹, Mikk Lippmaa¹

E-mail: jiwony@issp.u-tokyo.ac.jp

γ -Al₂O₃/SrTiO₃ heterostructures host a two-dimensional electron gas (2DEG) that is formed due to oxygen vacancies, making them an optimal platform for studying the physics of defects in an oxide 2DEG [1]. Although SrTiO₃ is a non-magnetic material, the introduction of oxygen vacancies can change the oxidation state of some Ti atoms at the interface from Ti⁴⁺ to Ti³⁺, creating magnetic scattering centers with a 3d¹ electronic state. Enhanced Kondo scattering due to the additional *d*-electrons associated with additional carrier introduction via gating has been reported [2].

Recent studies have shown that increased defect density not only strengthens the Kondo effect but also the anomalous Hall effect (AHE) [3]. Ti³⁺ ions with 3d electrons can act as magnetic impurity centers for Kondo scattering and simultaneously induce AHE through the skew scattering mechanism. Although the Kondo effect and AHE are common methods for probing the magnetism at interfaces, their simultaneous analysis is rare.

Therefore, we planned experiments to investigate the impact of defect density in the 2DEG on the Kondo effect and AHE. Pulsed laser deposition (PLD) is suitable for producing samples with controlled defect densities as it generates a plasma plume with high kinetic energy during deposition.

γ -Al₂O₃/SrTiO₃ thin films were fabricated using PLD. By employing an attenuator, the laser fluence was adjusted within the range of 2.0 J/cm² to 3.2 J/cm² to produce 2DEGs with various defect densities. Four-point transport measurements were done for samples with physically patterned Hall bar structures using a Physical Property Measurement System (PPMS) at 1.8 ~ 2K and in magnetic fields up to 9T.

The coexistence of the Kondo effect and AHE was confirmed in all samples. With increasing laser fluence, a systematic increase in the Kondo resistance at 0 K $R_K(0)$ and the AHE amplitude R_0^{AHE} were observed. This suggests that as the defect density in the system increases, the number of Ti³⁺ ions acting as magnetic scattering centers rises, thereby enhancing both the Kondo effect and AHE.

[References]

- [1] Y. Z. Chen et al., Nature Commun. **4**, 1371 (2013).
- [2] M. Lee et al., Phys. Rev. Lett. **107**, 256601(2011).
- [3] F. Gunkel et al., Phys. Rev. X **6**, 031035 (2016).

ZnO をバッファ層とするガラス基板上 VO₂ 薄膜堆積における成膜圧力と基板バイアスの影響

Effect of deposition pressure and substrate bias on VO₂ thin film deposition on glass substrates with ZnO buffer layer

東海大院工¹ ○(M1)下野 慎平¹, 沖村 邦雄¹

Graduate School of Engineering, Tokai Univ.¹

○Shimpei Shimono and Kunio Okimura

E-mail: 4CEIM028@tokai.ac.jp

二酸化バナジウム(以下 VO₂)は温度上昇時に 68°C付近で結晶構造相転移を起こし、低温相では結晶構造が単斜晶系であるのに対し、高温相では正方晶系ルチル構造になり、V-V ペアの距離が変化することで電気抵抗値が4~5桁に亘って大きく変化する絶縁体-金属転移(Insulator-Metal Transition: IMT)を引き起こす相転移材料である^[1]。また VO₂は IMT による抵抗値の変化に加えて光学的な特性も大きく変化することが知られている。低温相は赤外光を透過するのにに対し、高温相では赤外光を遮断する特性を有する。これらのことより VO₂はセンサー、アクチュエータやスマートウィンドウ等への幅広い応用が期待されている。この VO₂をリジットな基板上で成膜させる際、基板と VO₂結晶の整合性と結晶粒の向上等の課題が挙げられる。このような課題を踏まえ、VO₂結晶の結晶成長促進のためにバッファ層として酸化亜鉛(以下 ZnO)を導入した。本研究では、基板バイアス印加スパッタ法を用いて VO₂成膜を行った。その際、バナジウム製バイアス板(以下 V plate)とステンレス製バイアス板(以下 SUS plate)で成膜したサンプルの電気的特性の比較と、V plate での成膜と SUS plate での異なる全圧(0.5 Pa, 1.0 Pa)とバイアス電力(14 W, 20 W, 22 W)を印加し成膜をした各サンプルの結晶性の比較を行った。

実験はまず、ガラス基板(10×10 mm²)上にバッファ層である ZnO を成膜した。このとき ZnO 成膜条件は基板温度 200°C、全圧 0.5 Pa, Ar 流量 50 sccm, O₂ 流量 3 sccm, RF power 125 W, 成膜時間 12 min として RF マグネトロンスパッタ法により成膜を行った。その後の VO₂ 薄膜堆積は、低温結晶成長に有効なバイアス印加スパッタ法を導入することで 300°C程度での ZnO の拡散を防いだ^{[2][3]}。V plate 導入時の VO₂成膜条件は基板温度 260°C、全圧 0.5 Pa, Ar 流量 44 sccm, O₂ 流量 1 sccm, RF power 200 W, Bias RF 14 W, 成膜時間 40 min, SUS plate 導入時の VO₂成膜条件は、全圧 0.5 Pa 及び 1.0 Pa, Ar 流量 46 sccm 及び 75 sccm, Bias RF 14 W, 20 W, 22 W と、全圧, Ar 流量, Bias RF の条件を変えて VO₂成膜を行った。

Fig.1 は基板バイアス印加スパッタ法を用いて VO₂ 成膜を行った際の、RF マグネトロンスパッタ装置の概要図である。**Fig.2** は V plate サンプル(a)と SUS plate サンプル(b), (c), (d)の XRD パターンと FE-SEM を用いて VO₂ 膜を上面から観察したサンプル(a), (b), (c) の表面モフォロジーの様子である。V plate サンプル(a)では、VO₂のピークが見られなかったのに対して、SUS plate サンプル(b), (c), (d)では VO₂ (020)面のピークが見られた。また、SUS plate で成膜したサンプルの中でも、サンプル(b), (c)では、VO₂ (020)面の倍面である VO₂ (040)面のピークが見られた。そして、その2つのサンプルの中でもサンプル(c)の方が VO₂ (040)面のピーク強度が高い結果となった。次に、サンプル(a), (b), (c)の各 SEM 像を見ると、V plate サンプル(a)の表面モフォロジーは VO₂の結晶粒径が大きいものが多いのに対して、SUS plate サンプル(b)及び(c)では、VO₂の結晶粒径が大きいものと比較的小さいものとが混在していることがわかった。**Fig.3** は V plate サンプル(a), SUS plate サンプル(b) 及びサンプル(c)の、各サンプルの抵抗値-温度特性の比較である。V plate サンプル(a)は約 2.8 桁の転移を示し、SUS plate サンプル(b)は約 3.0 桁の転移を示した。そして、SUS plate サンプル(c)は約 3.5 桁の転移を示した。

講演では、成膜条件の膜質への影響と、V plate, SUS plate の効果について検討した結果を報告する。

[1] F. J. Morin., Phys. Rev. Lett, **3**, 34 (1959).

[2] K. Kato *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 6523 (2003).

[3] N. H. Azhan *et al.*, J. Appl. Phys. **117**, 185307 (2015).

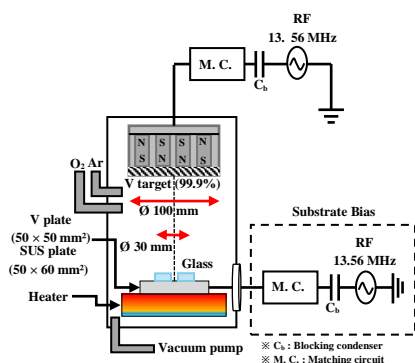


Fig.1 Schematic figure of RF substrate biasing deposition apparatus.

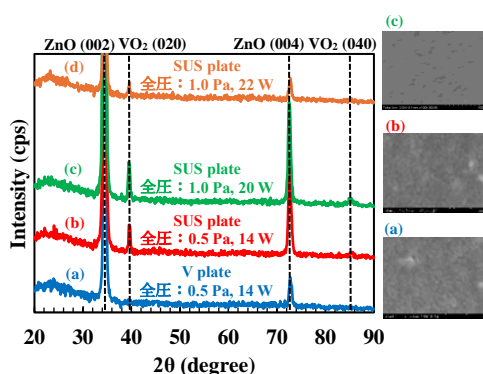


Fig.2 XRD patterns for VO₂/ZnO/glass films prepared by V plate (a) and SUS plate (b) ~ (d). FE-SEM images are also shown.

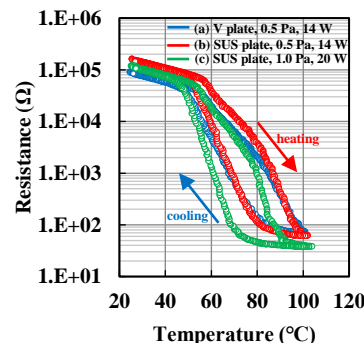


Fig.3 Resistance-temperature characteristics for VO₂/ZnO/glass films prepared by V plate (a) and SUS plate (b) and (c).

二層膜 CoFeB/IrO₂ における磁気ダンピング定数の評価 Evaluation of magnetic damping parameter in bilayer CoFeB/IrO₂

阪大理¹, 阪大 CSRN², 阪大 OTRI スピン³

○(M1)高藤 大悟¹, 上田 浩平^{1,2,3}, 塩貝 純一^{1,3}, 松野 丈夫^{1,2,3}

Dept. of Phys., Osaka Univ.¹, CSRN, Osaka Univ.², OTRI-Spin, Osaka Univ.³

○Daigo Takafuji¹, Kohei Ueda^{1,2,3}, Junichi Shiogai^{1,3}, Jobu Matsuno^{1,2,3}

E-mail: takafuji@interface.phys.sci.osaka-u.ac.jp

磁性層と非磁性層から構成される二層膜におけるスピン流を用いた磁化制御は、次世代不揮発性磁気メモリ開発に向けた要素技術のひとつである。最近では、強いスピン軌道相互作用を有する *5d* イリジウム酸化物 IrO₂ を非磁性層とした高効率スピン流生成が実現されている [1,2]。一方で、磁化制御に重要なパラメータである磁性層の磁気ダンピング定数に対する、非磁性層の影響は十分に理解されていない。本講演では、強磁性金属 CoFeB と非磁性 IrO₂ との二層膜における磁気ダンピング定数を強磁性共鳴から得たので報告する。

マグネトロンスパッタ法により、熱酸化 Si 基板上に単層膜 Co₂₀Fe₆₀B₂₀ 合金 (以下、CoFeB) 及び二層膜 CoFeB/非晶質 IrO₂ を作製した。磁気ダンピング定数の見積もりには、ベクトルネットワークアナライザ(VNA)と平面導波路を用いた強磁性共鳴を用いた [Fig.1 (a)]。Fig.1 (b)に、強磁性共鳴から得られた共鳴線幅 ΔB の周波数 f 依存性を示す。 ΔB と f の線形関係から、単層膜 CoFeB では $\alpha = (3.37 \pm 0.14) \times 10^{-3}$ 、二層膜では $\alpha = (1.62 \pm 0.08) \times 10^{-2}$ の磁気ダンピング定数が得られた。二層膜におけるダンピングの増強は、磁性層から非磁性層へのスピンプンピングに起因すると考えられる [3]。当日は、参照試料 Pt の結果と併せて磁気ダンピング定数の膜厚依存性及び界面におけるスピン伝導特性を議論する。

参考文献

- [1] K. Ueda *et al.*, Phys. Rev. B **102**, 134432 (2020)
- [2] M. Patton *et al.*, Adv. Mater. **35**, 2301608 (2023)
- [3] Y. Tserkovnyak *et al.*, Phys. Rev. Lett. **88**, 117601 (2002)

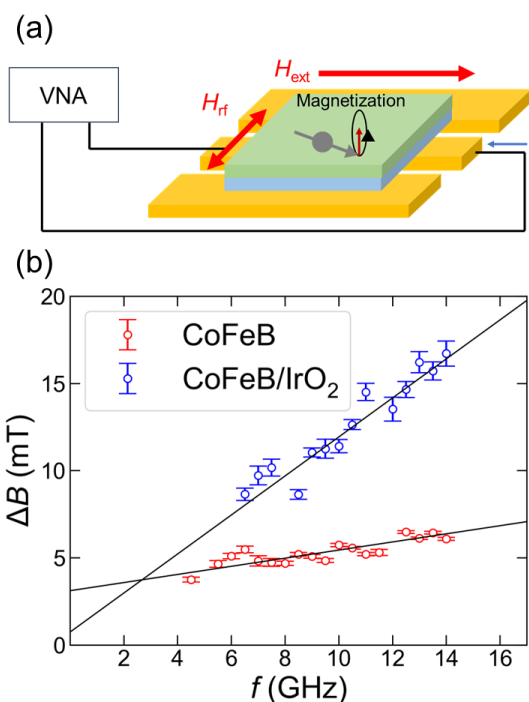


Fig.1 (a) Schematic illustration of ferromagnetic resonance measurement. (b) Resonance linewidth as a function of frequency for single layer CoFeB (red) and bilayer CoFeB/IrO₂ (blue). Black line indicates the linear fit on data.

真空中における極薄膜 InGaZnO トランジスタの電流電圧特性

Current-voltage characteristics of ultra-thin film InGaZnO transistors in vacuum

神戸大院工 ○二本木 崇桐, 前田 拓海, 服部 吉晃, 北村 雅季

Kobe Univ. ○Takato Nihongi, Takumi Maeda, Yoshiaki Hattori, and Masatoshi Kitamura

E-mail: 244t244t@cloud.kobe-u.jp

半導体ガスセンサは、多くの材料について調べられているが、高感度化の観点からは、材料に関わらず、ナノ構造が多々採用されている [1]. これは、ナノ構造では体積当たりの表面が広く、センサの高感度化が期待できるからである。体積当たりの表面を広くするのであれば、半導体層を薄くすれば良いが、多結晶膜では、平均膜厚が小さくなった場合に、結晶間に隙間が生じる。他方、アモルファス膜であれば数 nm 厚の膜でも伝導性が得られる可能性がある。薄膜トランジスタ(TFT)での応用が進む InGaZnO [2] は、通常、アモルファスであり、極薄膜の場合でも TFT の動作が期待できる。そのようは極薄膜 TFT では、特定のガスに対する応答だけでなく、圧力に対しても電流電圧特性が強く影響を受ける可能性がある。そこで、本研究では、極薄膜の InGaZnO をチャネル層とする TFT を作製し、真空中での電流電圧特性を評価した。InGaZnO としては、高移動度が期待できる In 比率の高い $\text{In}_5\text{GaZnO}_{10}$ (IGZO)を採用した。

図 1 に作製した IGZO TFT の断面図を示す。基板には熱酸化膜(35 nm)付き $\text{n}^+\text{-Si}$ 基板を用い、その上の半導体層とコンタクト電極はスパッタリングにより製膜した。半導体層は厚さ 10 nm の IGZO 膜で、コンタクト電極は、Mo/IGZO の積層構造とした。チャネル長は 60 μm , チャネル幅は 1 mm である。作製した TFT は、ダイアフラムポンプを備えた簡易の真空プローバを用い、大気中及び真空中で評価した。

図 2 に大気中(a)及び真空中(b)で測定した IGZO TFT の出力特性を示す。大気中及び真空中での出力特性は、それぞれ、下に凸、上に凸の二次関数的に変化している。どちらも、 $V_G = -1.0 \text{ V}$ で電流が流れており、ノーマリーオンとして動作している。また、 $V_D = 1.0 \text{ V}$ で I_D は V_G に対して線形に増加しており、キャリア密度が V_G に対して線形に増加していることが予測される。 $V_G = -1.0 \text{ V}$, $V_D = 1.0 \text{ V}$ での I_D は大気中で 55 μA , 真空中で 252 μA であり、真空中の I_D は大気中の I_D の約 5 倍であった。 I_D が V_G に対して線形に変化していることから、線形領域のドレイン電流の式を使って移動度を算出したところ、大気中で $5.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 真空中で $29.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。後者は、これまで我々が作製してきた IGZO TFT の標準的な飽和領域の移動度に近い値である。大気中、真空中どちらにおいても材料としての本質的な移動度が $30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度と仮定すると、大気中で移動度が低く見積もられるのは、IGZO 表面に酸素分子が吸着し、バンドベンディングが生じ、 V_G に対して十分にキャリアが注入されないためと説明できるかもしれない。本研究で得られた知見は極薄膜 InGaZnO トランジスタを気体センサに応用する場合も有効であろう。

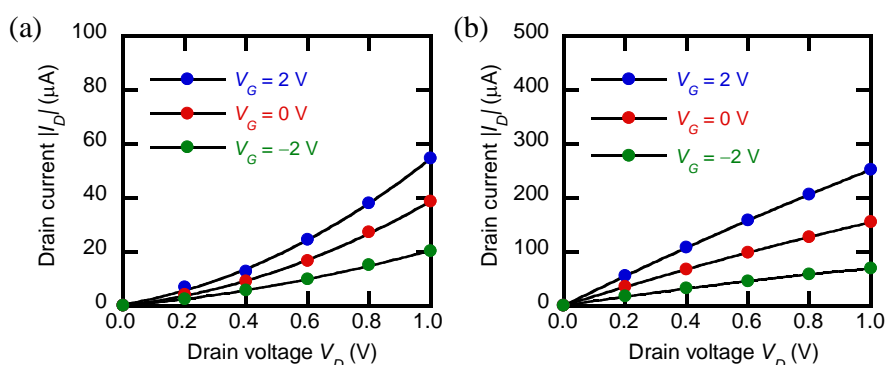
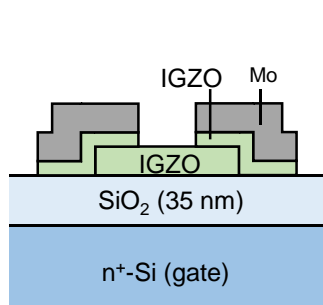


Fig. 1 Cross-section of an IGZO TFT

Fig. 2 Output characteristics of IGZO TFTs measured in (a) air and (b) vacuum

【謝辞】 本研究は、JSPS 科研費基盤 B (24K01585), 基盤 C (24K07606)の助成を受けて遂行された。

【参考文献】 [1] 北村 雅季, J. Vac. Soc. Jpn. **60** 415 (2017). [2] T Kamiya, *et al.*, Sci. Technol. Adv. Mater. **11** 044305 (2010).

p チャネル SnO_x 薄膜トランジスタのポストアニール効果

Post-annealing effect of p-channel thin-film transistors with SnO_x as the channel layer

神戸大院工 ○瀧 基紀, 二本木 崇桐, 服部 吉晃, 北村 雅季

Kobe Univ. ○Motonori Taki, Takato Nihongi, Yoshiaki Hattori, and Masatoshi Kitamura

E-mail: 241t232t@stu.kobe-u.ac.jp

酸化物半導体をチャネル層とする薄膜トランジスタ(TFT)については, InGaZnO などの酸化インジウム系の n チャネル TFT では, ディスプレイの画素回路で応用が広がりつつある. 仮に n チャネル TFT と同定の p チャネル TFT が実現できれば CMOS 回路への応用が期待できる. 正孔輸送性の酸化物半導体としては, SnO_x [1-3], CuAlO_2 [4], CuO [5] などが知られているが, 中でも SnO_x をチャネル層とする TFT ではパルスレーザ製膜で $1.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [1], スパッタリング製膜で $1.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [2], $6.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [3]と比較的, 高い電界効果移動度が報告されている. しかし, $180\sim 220^\circ\text{C}$ 程度のポストアニールが特性向上に良いとされているが分かっていないことも多い. そこで, 本研究ではスパッタリング製膜した SnO_x をチャネル層とする TFT を作製し, ポストアニール後の電流電圧特性を評価したので, それについて報告する.

図 1 に作製したトランジスタ構造を示す. 基板には熱酸化膜(90 nm)付き n^+ -Si 基板を用い, その上のチャネル層となる SnO_x 層(16 nm)は, Sn ターゲットを用い反応性スパッタリングにより製膜した. スパッタリングガスは Ar と O_2 である. 最後にコンタクト電極として Pt(45 nm)を電子ビーム蒸着により製膜した. チャネル長は $200 \mu\text{m}$, チャネル幅 1 mm である. 作製した TFT は, 大気中で 180°C , 200°C , 220°C と順次 1 時間アニールを行い, 各温度でのアニール後に電流電圧測定を行った.

図 2 に 180°C , 200°C , 220°C でアニールを行った後に測定された I_D - V_G 特性を示す. ここには示していないが, 作製後, アニールを行わなかった TFT では, I_D - V_G 特性は V_G に依存せず, $|I_D|$ は約 $18 \mu\text{A}$ で導体的な特性であった. 他方, 図 2 のようにアニールを行った TFT では, V_G に負の電圧を加えると, $|I_D|$ が増加しており p チャネル TFT としての特性が得られている. 180°C 程度のアニールで酸化が進んだためと考えられる. $V_G = -10 \text{ V}$ では, 180°C , 200°C , 220°C の TFT で, それぞれ $|I_D| = 0.27, 10.3, 4.6 \mu\text{A}$ であった. このように ON 電流は 200°C のアニールで最も高い値が得られた. この TFT のトランスファ特性を改めて図 3 に示す. $V_G = 10 \text{ V}$ で $|I_D| = 5.0 \text{ nA}$ で, $V_G = 10 \sim -10 \text{ V}$ の電圧範囲で電流オンオフ比が 4.6×10^3 と, p チャネル TFT としては比較的高い値が得られている. また, 図 2 から線形領域の移動度, 図 3 から飽和領域の移動度と閾値電圧を求めると, それぞれ $1.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 5.4 V であった. 本研究では, 例えばアニールを 20°C 間隔で行うなど, 限られた条件で TFT を作製しており, 今後, 条件の最適化によりさらなる特性向上が期待できる.

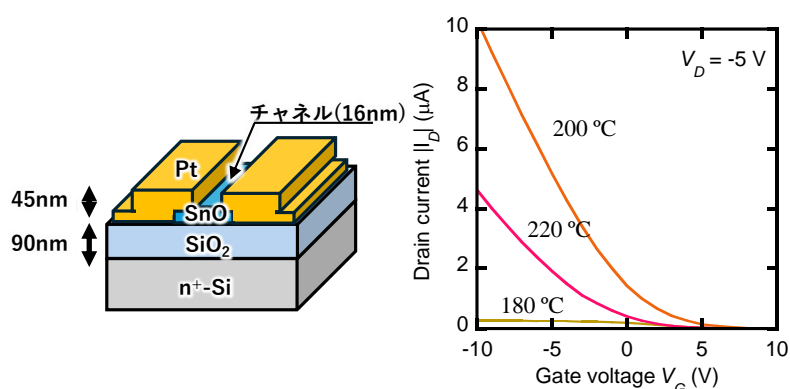


Fig. 1 Illustration of a SnO_x TFT

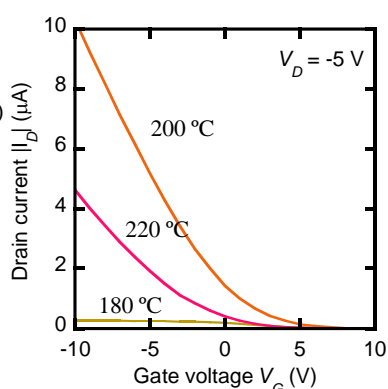


Fig. 2 Transfer characteristics of a SnO_x TFT post-annealed at $180, 200,$ and 220°C

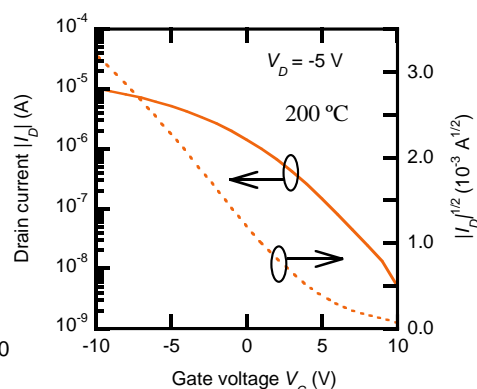


Fig. 3 $\log |I_D|$ - V_G and $|I_D|^{1/2}$ - V_G characteristics of a SnO_x TFT post-annealed at 200°C

【謝辞】 本研究は, JSPS 科研費基盤 B (24K01585), 基盤 C (24K07606)の助成を受けて遂行された.

【参考文献】 [1] Y. Ogo, *et al.* Phys. Status Solidi A **206** 2187 (2009). [2] E. Fortunato, *et al.* Appl. Phys. Lett. **97** 052105 (2010). J. Caraveo-Frescas, *et al.* ACS Nano **7** 5160 (2013). [4] H. Kawazoe, *et al.*, Nature **389** 939 (1997). [5] S.-Y. Sung, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **97** 222109 (2010).

Modification of band alignment of $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ alloy buffer/ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ for high-efficiency $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cell

Cheuk Kai Gary Kwok¹, Genchi Inohana¹, Yuta Sato¹, Muhammad Monirul Islam¹ and Takeaki Sakurai^{1*}

¹Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

*Corresponding author: sakurai.takeaki.ft@u.tsukuba.ac.jp

Abstract:

While current state-of-the-art thin film $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGSe) solar cells with high efficiencies are mostly incorporated with a CdS buffer layer, Cd-free buffer layers have drawn escalating interests recently and Zinc-Tin-Oxide (ZnSnO , ZTO) is known as one of the most promising alternative due to its non-toxicity and earth-abundance. ZTO alloys simultaneously exhibit a high electrical conductivity and a high optical transparency, as well as a wide bandgap tunability from 3.7 eV down to 2.7 eV by varying the stoichiometry and hence a desirable band alignment with CIGSe. As such, ZTO has been applied in chalcopyrite solar cells and demonstrated comparable power conversion efficiencies (PCEs) to those with CdS buffer layer. An outstanding PCE of >25% has been reported for a simulated CIGSe solar cell with a ZTO buffer layer where Ga concentration in CIGSe and stoichiometry of ZTO are optimized for the conduction band offsets [1]. This is attributed to the moderate spike band alignment which can mitigate interfacial recombination rate and thus enhance the open circuit voltage (V_{OC}). Amorphous ZTO thin film with reasonable electron mobility and visible transparency of >85% has been achieved by multifarious synthesis techniques such as magnetron sputtering, atomic layer deposition and solution processes at temperature as low as 250°C [2]. Notwithstanding, thick (>500 nm) films are typically required to ensure the film quality and obtain a high conductivity, which is not desirable for buffer layer application in solar cells. The bandgap engineering of ZTO alloy across the entire composition to align with CIGSe solar cell is also rarely reported. In this work, we explore the optoelectronic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ alloys with varying composition x in parallel with optimization of their growth conditions and post-annealing treatment. In particular, $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ films were first grown by room temperature RF co-sputtering on both Si and glass substrate using ceramic ZnO and SnO_2 targets, where the Sn content x is controlled by adjusting the sputter power of each target. Annealing at elevated temperatures is also performed to study the improvement on film crystallinity and conductivity. We found that all as-grown films are amorphous/nanocrystalline, but Zn-rich and Sn-rich films crystallize into wurtzite ZnO and rutile SnO_2 phase, respectively, after 300°C annealing in N_2 for 1h, while films with mid-compositions of $0.15 < x < 0.55$ remain amorphous even after annealing at 500°C. Nevertheless, a low n-type resistivity in the order of low $10^{-2} \Omega\text{-cm}$ can be achieved for the film with $0.3 < x < 0.4$. This is possibly ascribed to the formation of energetically favorable complex donor defects near the conduction band edge (CBE). Moreover, a high transparency of ~90% with a wide transmission window of >2500 nm is achieved for all films, while the bandgap varies from 3.7 eV to 3.1 eV with a small positive bowing, as confirmed by spectroscopic ellipsometry measurement. Since this bandgap variation is mainly due to the shift in CBE as measured and obtained by UV photoelectron spectroscopy and synchrotron x-ray spectroscopy at KeK, we expect that the valence band edge can also be tuned due to p-type nature of SnO. With the modification of CBE, the band offset of buffer to our CIGSe absorber can be alternated from type II to type I, so that the interfacial recombination can be diminished. Performance of CIGSe solar cells utilizing the optimized $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ buffer layers, in particular interface engineering to deal with the undesirable defects and thus recombination, will also be explored in future work.

Keywords— $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$; Zinc-Tin-oxide; optoelectronic properties

Reference:

- [1] M. Saadat et al. (2019). *Sol. Energy* 189, 464.
- [2] J. Seo & H. Yoo. (2022). *Membranes* 12, 485.

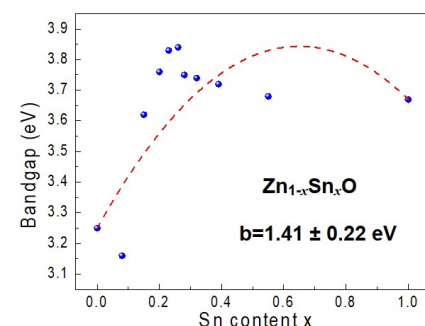


Fig.1 Bandgap of $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ alloy.

6 薄膜・表面 | 一般セッション(口頭講演): 6.3 酸化物エレクトロニクス

[20a-B3-1~8] 6.3 酸化物エレクトロニクス

[20a-B3-1]

リチウム吸蔵反応におけるチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 相転移機構の高分解能 TEM 観察○橘田 晃宜¹、田口 昇¹、尾崎 弘幸¹、清林 哲¹ (1.産総研)

[20a-B3-2]

リチウム過剰系層状酸化物正極における遷移金属比と原子配列の変化

○廣井 慧¹、小林 健太郎¹、尾原 幸治¹、濱本 楽²、中塚 海斗²、乙倉 悠人²、大石 昌嗣² (1.島根大材エネ、2.徳島大工)

[20a-B3-3]

チタニア/ポリアニリン多孔体ペレットを蓄電層とした光蓄電池

○(M1)松本 大空¹、前田 俊祐¹、北山 公貴¹、野見山 輝明¹、堀江 雄二¹ (1.鹿児島大院)

[20a-B3-4]

キトサン/クエン酸と共にアニーリングした酸化亜鉛ナノ粒子の光触媒活性増強効果

○國本 虎太郎¹、川上 烈生¹、柳谷 伸一郎^{1,2}、中野 由崇³、新部 正人⁴ (1.徳島大理工、2.徳島大 pLED、3.中部大、4.東京大)

[20a-B3-5]

大気下における蒸着重合を用いたロッド状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の作製と光触媒への応用○菱木 裕基¹、青木 瑞稀¹、大谷 直毅¹ (1.同志社大)

[20a-B3-6]

n 型層として TiO_2 薄膜を用いたヘテロ接合 Cu_2O 薄膜太陽電池の光起電力特性○石田 竜也¹、神崎 凌馬¹、宮田 俊弘¹ (1.金工大)

[20a-B3-7]

Single-Atom Platinum Anchored Graphitic Carbon Nitride Nanosheets for Photoreforming Plastic to Hydrogen

○(P)Chang YinHsuan¹, CiaoYun Huang¹, TingHan Lin¹, JiaMao Chang¹, MingChung Wu¹ (1.Chang Gung Univ.)

[20a-B3-8]

液体ターゲットを用いたスパッタ法による酸化ガリウム薄膜の形成

○小柳 剛¹、山田 直樹¹、藤井 隆満² (1.山口大院創成科学、2.TAK薄膜デバイス)

リチウム吸蔵反応における
チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 相転移機構の高分解能 TEM 観察
Transmission electron microscopy investigation of the phase transition of
 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ upon the lithiation

産総研 ○橋田 晃宜, 田口 昇, 尾崎 弘幸, 清林 哲

AIST ○Mitsunori Kitta, Noboru Taguchi, Hiroyuki Ozaki, Tetsu Kiyobayashi

E-mail: m-kitta@aist.go.jp

【はじめに】 リチウムイオン電池の高性能化において、電極活物質の反応機構の理解が重要である。電池の充放電過程で、電極活物質はリチウムイオンの吸蔵と放出を繰り返す。すなわちリチウム吸蔵相と脱離相間の相変化は、電池反応の基礎であり、その遷移過程の詳細を理解することが望まれる。^[1] ところで、充放電時に格子定数の変化を伴う材料に比べて、いわゆる無歪系材料の相遷移過程の詳細は未だ明らかではない。本発表では、透過電子顕微鏡 (TEM) による格子分解能観察を通じて、無歪材料系の代表とされる、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) の相遷移過程を議論する。

【実験】 $\text{TiO}_2(110)$ 基板を機械研磨とイオンミリングによって薄片化した。さらに水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) と共に 850 度で 15 時間ほど大気中焼成し $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(100)$ 観察試料を得た。^[2] 得られた試料に対して、酸化リチウム (Li_2O) をコートし TEM 観察を実施した。

【結果と考察】 図には試料の高分解能透過電子顕微鏡像を示した。観察開始直後の図(a)にはスピネル型格子の特徴を反映する {022} 格子縞が明瞭に観察され、その二次元フーリエ変換パターン (挿入図) 中のスポットの先鋭さから、高い結晶性が確認できた。一方で図(b)に示した、観察後 30 秒経過後の像中には {022} 格子縞の情報はほとんど確認できなかった。これは電子線照射によって $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \rightarrow \text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のリチウム吸蔵反応が進行したことを意味している。^[3] さらにその遷移過程の詳細は当日議論する。

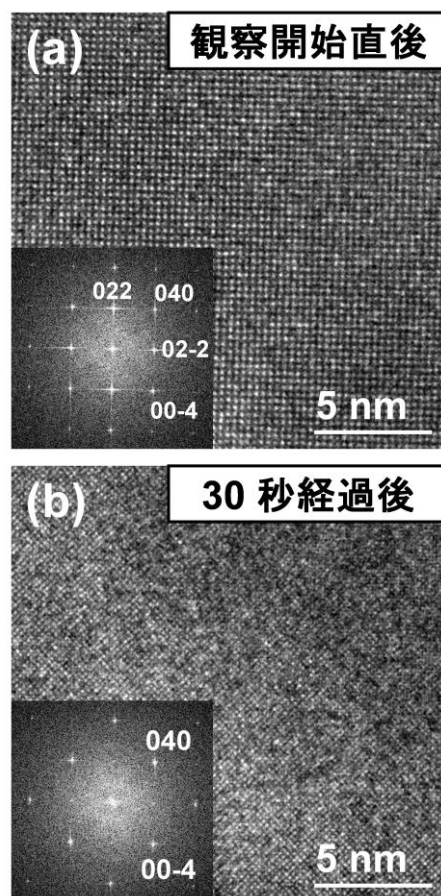


Figure TEM images of the sample for (a) initial and (b) after the observation, respectively.

[1] Sci. Chin. Chem. 67 (2024) 291-311. <https://doi.org/10.1007/s11426-022-1486-1>

[2] Surf. Interface Anal. 46 (2013) 1245-1248. <https://doi.org/10.1002/sia.5560>

[3] Phys. Chem. Chem. Phys. 19 (2017) 11581-11587. <https://doi.org/10.1039/C7CP00185A>

リチウム過剰系層状酸化物正極における遷移金属比と原子配列の変化

Transition-metal-concentration dependence of atomic configuration

in Li-rich layered materials

島根大材エネ¹, 徳島大理工² °廣井 慧¹, 小林 健太郎¹, 尾原 幸治¹,濱本 楽², 中塚 海斗², 乙倉 悠人², 大石 昌嗣²Shimane Univ.¹, Tokushima Univ.²

E-mail: s_hiroi@mat.shimane-u.ac.jp

$\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMeO}_2$ (Me = Ni, Co, Mn) で記述される Li 過剰系層状酸化物 (Li-rich layered oxides, LLO) は、250 mAh/g 以上の充放電容量を示すことから、次世代のリチウムイオン二次電池正極の有力な候補として期待されている。我々のグループでは、atomic pair distribution function (PDF) を利用した結晶構造解析を通じて、Mn rich となる LLO において充電状態でも結晶相の崩壊を防ぐメカニズムである「アダプティブピラー」を提唱した^[1]。本研究では、Co または Ni rich LLO に対しても同様に X 線全散乱測定を行い、PDF を詳細に解析することによって、LLO の高い電池特性を実現する遷移金属元素の機能の解明を試みた。

測定対象の LLO 試料は、前駆体の遷移金属炭酸塩を液相法にて作製し、得られた前駆体と Li 源を固相法により合成し、900 °C または 950 °C で熱処理をした。試料の仕込み組成はそれぞれ、 $\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.50}\text{Mn}_{0.32}\text{O}_2$ (Co rich) および $\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.32}\text{O}_2$ (Ni rich) である。充放電による影響の評価を目的として、各試料の pristine のほか、20 回充電/放電試料を用意した。各試料の PDF を得るために、SPring-8 の高エネルギー X 線回折ビームライン BL04B2 にて X 線全散乱測定を実施した。Figure 1 に、X 線全散乱測定によって得られた各試料の構造因子 $S(Q)$ を示す。Co rich および Ni rich とともに、 $S(Q)$ より空間群 $R\bar{3}m$ と思われる結晶相由来の Bragg ピークプロファイルが確認された。講演では、得られた $S(Q)$ を基に結晶 PDF 解析を実行し、電池特性に寄与する原子配列についての議論を予定している。

[1] S. Hiroi et al., *Small* **18**(42), 2203412 (2022).

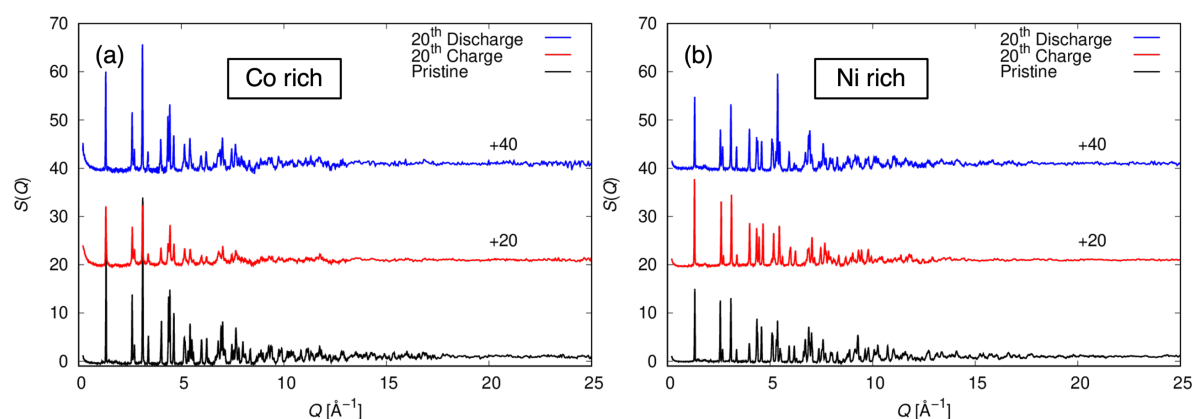


Fig. 1 X 線全散乱測定から得られた構造因子 $S(Q)$ 。(a) Co rich 試料。(b) Ni rich 試料。

チタニア/ポリアニリン多孔体ペレットを蓄電層とした光蓄電池 Photorechargeable battery using porous titania/polyaniline-pellets as the storage layer

鹿児島大院[○](M1) 松本 大空, 前田 俊祐, 北山 公貴, 野見山 輝明, 堀江 雄二

Kagoshima Univ., [○]T. Matsumoto, S. Maeda, N. Kitayama, T. Nomiyama, Y. Horie

E-mail: k8199281@kadai.jp

【はじめに】太陽電池は出力変動が大きいので、蓄電による平滑化が不可欠である。そこで、太陽電池発電層の直下に蓄電層を置くことで、2つの機能を単一電極に統合した積層型光蓄電池を開発している。この蓄電層として数十 μm 厚の TiO_2 多孔体薄膜にポリアニリンを電着したチタニア/ポリアニリン (TP) 複合体薄膜を開発した。現在、実用化に向け、1 mm 厚のチタニア多孔体ペレットに TP 領域を形成することで、高容量化を試みている。これまでに 1 mm 厚のペレットへの集電極の形成が可能になったが、安定な電着や充放電ができていない。この不安定さは、多孔質内部への電解質の浸透が不十分なためと考えられる。本報告では、電解質溶液を減圧浸透させて、電着や充放電プロセスを改善した結果について述べる。

【実験】Fig. 1(a) のような直径 13 mm, 厚さ 1 mm のチタニア多孔体ペレットを準備し、CVD により FTO 集電極を形成した。このペレットを減圧チャンバ中に入れて Fig. 1(b) のように電着電解質を減圧浸透させた後、ポリアニリンを電着して多孔質中に 2 つの TP 領域を形成した。これらを両極とした TPTP セルの充放電特性を種々の条件下で調べた。

【結果と考察】Fig. 2(a) に TP 薄膜と同じ条件での、ペレットの充放電特性を示す。TP 薄膜と同じ条件では、ペレットは充放電できないことが分かる。Fig. 2(b) に電池電解質を減圧浸透させ充放電電位幅を狭くしたときのペレットの充放電特性を示す。この条件下では、内部抵抗が小さくなり電位の不安定さが抑えられて、ペレットで安定な充放電が得られている。これは、減圧浸透による多孔質内部への電解質の十分な侵入と、高い電位での不可逆な反応の防止ができたためだと考えられる。講演では、電着の不安定さを電着電解質を減圧浸透させて改善した結果についても報告する。

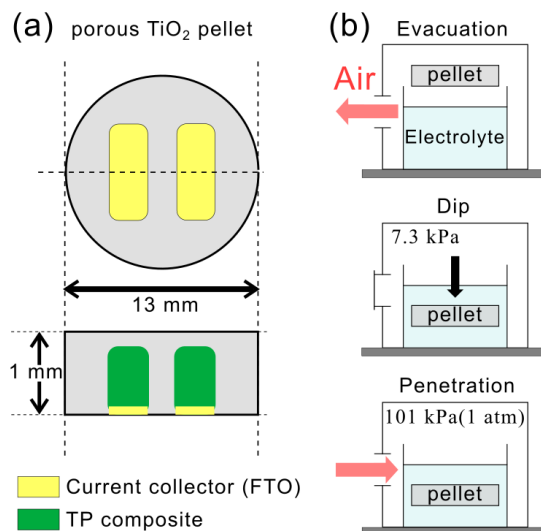


Fig.1 (a) Porous TiO_2 pellet with current collector (FTO) and TP composite within the pellet. (b) Process of vacuum impregnation.

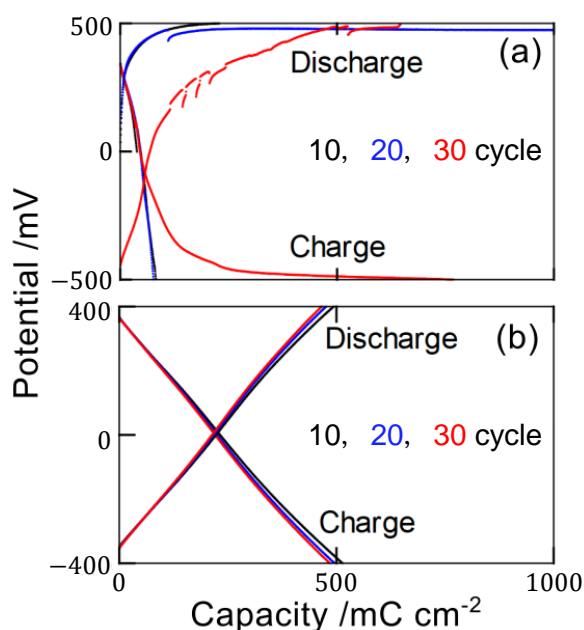


Fig.2 Potential profile of TP-TP cell under constant current charge/discharge test: (a) the potential area ruled from -500 to $+500$ mV without vacuum impregnation, (b) from -400 to $+400$ mV with vacuum impregnation.

1) T. Nomiyama *et al.*: MRS Proceedings, **1606** (2014) jsapmrs-13-1606-6052.

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 24K00930, 21K04156, 18K04240 の助成を受けたものである。

キトサン/クエン酸と共にアニーリングした酸化亜鉛ナノ粒子の光触媒活性増強効果

Enhanced Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Nanoparticles

Annealed with Chitosan/Citric Acid

徳島大理工¹, 徳島大 pLED², 中部大³, 東京大⁴

○(M1) 國本 虎太郎¹, 川上 烈生¹, 柳谷 伸一郎^{1,2}, 中野 由崇³, 新部 正人⁴

Tokushima Univ.¹, pLED, Tokushima Univ.², Chubu Univ.³, The Univ. Tokyo⁴

○Kotaro Kunimoto¹, Retsuo Kawakami¹, Shin-ichiro Yanagiya^{1,2},

Yoshitaka Nakano³, Masahito Niibe⁴

E-mail: kunimoto.kotaro@ee.tokushima-u.ac.jp

1. 背景と目的

近年, 様々な感染症のリスクが高まっている. この問題に対処すべく, 光照射のみで殺菌・抗菌作用を持つ半導体光触媒に着目した. 特に, ZnOは抗菌性を有し低コストである点が魅力的である. しかしながら, ZnOはバンドギャップ (3.2–3.4 eV) が大きく, 可視光照射下での反応性が低く直接遷移型のため再結合率が高いといった課題がある.

そこで炭素源として, 有機物であるキトサン (CS) とクエン酸 (CA) によるZnOへの炭素ドーピングに着目した. CS及びCAも同様に抗菌性を有し, CA添加によりCSの溶解性を高めることが期待できる.

本研究では, CS/CAのアニーリング (AN) によりZnOの可視光下での光触媒活性が増強するのか明らかにしたことを報告する. 特に, 光触媒活性が向上する有機物 (CS/CA) 混合割合を明らかにした.

2. 実験方法

純水20 mLにCSを0.25 g (W_{CS}), CAを0.25 g (W_{CA}) を入れ, 温度80 °Cで12時間攪拌させCSを溶解させた. その後, ZnOナノ粒子 ($W_{ZnO} = 0-1.17$ g) を入れ1時間攪拌させて, 混合液を作製した. その混合溶液5 mLを焼成ボートに移し, 温度60 °Cで15時間乾燥させた. この焼成ボートをアルミホイルで覆い, これを管状電気炉に置き, 1時間のアニーリング処理を行った. 有機物 (CS/CA) 混合割合 ($W_{CS} + W_{CA}$) / ($W_{ZnO} + W_{CS} + W_{CA}$) $\times 100$ を0–90%で変化させた.

作製した試料の光触媒活性は殺菌と相関性のあるメチレンブルー (MB) 溶液の光分解により評価した. 光触媒光源は405 nm LEDを使った.

3. 結果と考察

Fig. 1(a)のように, CAと共にアニーリングした場合では光触媒活性の向上はほとんど見られなかった. 対照的にCSと共にアニーリングした場合では約1.5倍の光分解を示した. CS/CAと共にアニーリングした場合は約2倍にまで向上した. このことから, CAは光触媒活性の増強にあまり関与していないことが分かる. また, ZnOにCSのみを混合するのではなく, CSとCAの両方を混合するとより光触媒活性が増強することが分かった.

Fig. 1(b) のように, 作製した光触媒の光分解力は, CS/CA混合割合が70%まではその混合割合と共に増加した. しかしながら, さらに混合割合を増加させると, 光分解力は減少に転じた. 70%では, 未処理のZnOと比べ約3倍の光分解力を示した. この向上は, CS/CAからの炭素ドーピングにより光吸収端波長が赤方遷移し, 光励起キャリア密度が増加し, 生成されるラジカルが増えたためと考える.

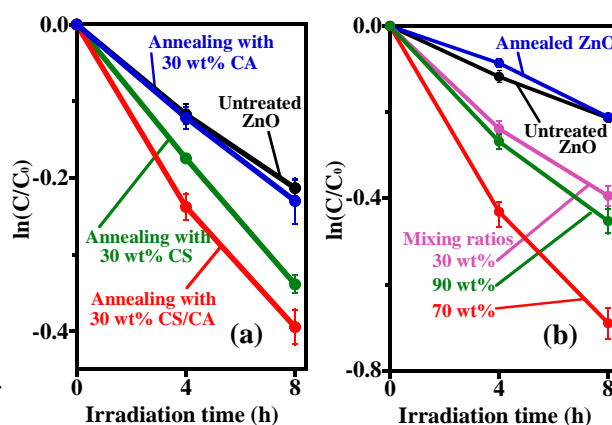


Fig. 1. (a) MB decomposition of 30% CA-annealed, 30% CS-annealed, 30% CS/CA-annealed ZnO nanoparticles. (b) MB decomposition of ZnO annealed 300 °C with various mixing ratios of CS/CA to ZnO.

大気下における蒸着重合を用いたロッド状 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の作製と 光触媒への応用

Preparation of rod $g\text{-C}_3\text{N}_4$ using vapor deposition polymerization under atmospheric conditions and its application to photocatalysts

同志社大, 理工学研究科 ○(M1) 菱木 裕基, 青木 瑞稀, 大谷 直毅

Doshisha Univ., Graduate School of Science and Engineering,

Yuki Hishiki, Mizuki Aoki, and Naoki Ohtani

E-mail: ctwk0306@mail4.doshisha.ac.jp

現在光触媒で最も研究が盛んである TiO_2 は太陽光の 3% 程度である 400nm 以下の光の波長しか吸収できないが、グラファイト状窒化炭素($g\text{-C}_3\text{N}_4$)は、450nm 以下の波長の光を吸収できることから[1,2]、注目が集まっている。またメラミンや尿素等の焼成という比較的安価な方法で製造できるという長所がある。

光触媒は表面で作用するため、表面積が大きければ光触媒活性が高いことが考えられる。そこでロッド状の $g\text{-C}_3\text{N}_4$ を作製することにより表面積を増加させ、光触媒活性の向上を図る。また、大気下で作製することによる作製コストの低下と作製手順の簡易化を図る。

本研究では加熱材料にメラミンを用い、試験管の底にメラミン粉末を敷き詰め、粉末から 1.5cm および 3cm の距離にガラス基板を設置する。そしてチューブ型電気炉を用いて加熱を行った。加熱温度は 510°C - 550°C とし昇温速度は $1^\circ\text{C}/\text{m}$ として作製を行った。Fig.1 は(a)焼成温度 510°C 試料からの距離 1.5cm(b)焼成温度 550°C 試料からの距離 3cm で作製したサンプルの SEM 画像を示す。焼成温度を上げることによって、ロッド構造が増加していることが分かる。Fig.2 は水溶液にサンプルを入れ、3 時間疑似太陽光で照射した時に水の分解で発生する水素量を表したグラフである。ロッドの密度が高い方が、水素量が多くなっていることがわかる。つまり表面積の増加による光触媒活性の向上があったと考えられる。

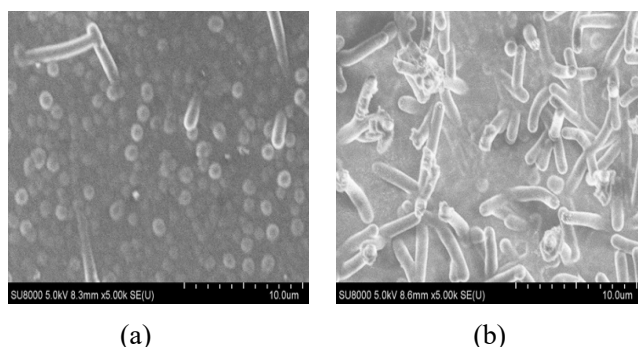


Fig.1 SEM images of $g\text{-C}_3\text{N}_4$

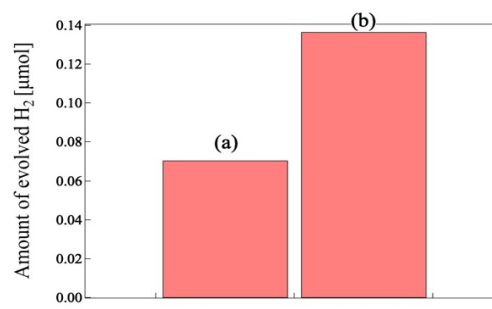


Fig.2 H_2 production amount of $g\text{-C}_3\text{N}_4$
samples after 3-hours irradiation.

[1] H. Habuchi et al, Diamond & Related Materials, **65**, 83 (2016).

[2] Y. Kurita et al, JJAP, **63**, 01SP30 (2024).

n 型層として TiO₂ 薄膜を用いたヘテロ接合 Cu₂O 薄膜太陽電池の光起電力特性

Photovoltaic properties of heterojunction Cu₂O thin film solar cells
with n-type TiO₂ thin films.

金沢工大 ○ (M2) 石田 竜也、(B) 神崎 凌馬、宮田 俊弘

KIT OEDS R&D Center.^{1,°}Tatsuya Ishida¹, Ryoma Kanzaki and Toshihiro Miyata

E-mail: tmiyata@neptune.kanazawa-it.ac.jp

【はじめに】現在の太陽電池はシリコン系(Si)が主に実用化され、発電効率は単結晶型で約 22~23[%] 程度が限界といわれており、単セルの太陽電池ではこれ以上の変換効率向上が困難である。そのため、本研究室では、変換効率をさらに向上させることを目的として、Si 太陽電池をボトムセルとし、その上に透過型 Cu₂O 太陽電池をトップセルとして組み合わせたタンデム型太陽電池を想定し研究を行っている[1]。

今回新規の n 型層として TiO₂ 薄膜を採用するトップセル用 FTO/n-TiO₂/p-Cu₂O/Au ヘテロ接合薄膜太陽電池を作製し、n-TiO₂ 及び p-Cu₂O 薄膜の各種形成条件と、光起電力との関係を詳細に検討したので報告する。

【実験方法】下部透明電極として F 添加 SnO₂ (FTO) 薄膜が形成された市販の透明電極付きガラス基板上に、n 型層として TiO₂ 薄膜を成膜電力:rf-100[W]、スパッタ時間:5~90[min]、スパッタガス圧:0.6[Pa]、スパッタガス:Ar の条件下で成膜し、その上に成膜電力 : rf-50[W]、スパッタ時間を 120~240[min]、スパッタガス圧 : 0.6Pa、スパッタガス:Ar+H₂ (H₂含有量 3%)の条件下で p-Cu₂O 薄膜の成膜を行った。また、作製した p-Cu₂O 薄膜上に Au を蒸着しヘテロ結合 Cu₂O 薄膜太陽電池を作製した。作製した TiO₂ 薄膜及び Cu₂O 薄膜の結晶学的特性は X 線回析 (XRD) 法を用いて評価を行った。Cu₂O 薄膜太陽電池の電気的特性及び光電変換特性は、太陽光シミュレータを用いて AM1.5G 照射下、素子温度室温にて評価した。

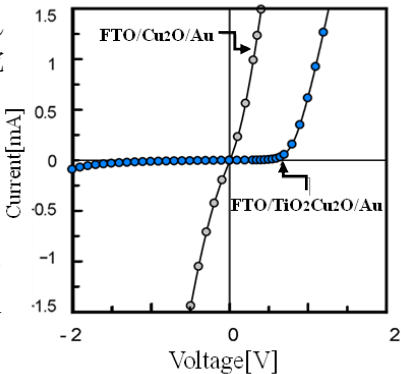


Fig1. I-V characteristics of thin film solar cells prepared with FTO/n-TiO₂/p-Cu₂O/Au and FTO/Cu₂O/Au

【結果・考察】一例として、Fig.1 に FTO/TiO₂/Cu₂O/Au 及び FTO/Cu₂O/Au 薄膜太陽電池の I-V 特性をそれぞれ示す。新たに n 型層に TiO₂ を使用したことにより FTO/Cu₂O/Au で作成したヘテロ結合太陽電池と比べ漏れ電流が大幅に抑えられ、I-V 特性が飛躍的に改善でき、解放電圧 0.28V、胆略電流 0.016mA、曲線因子 0.39、発電効率 0.22%の光起電力を実現することができた。また、Fig2 に TiO₂ 薄膜の膜厚を変化させて作製した、FTO/TiO₂/Cu₂O/Au 薄膜太陽電池の Voc、Isc、FF、及び η の TiO₂ 膜厚依存性を示す。同図に示すように、光起電力特性は、TiO₂ 膜厚に大きく依存し、TiO₂ 膜厚 225nm において最も優れた光起電力特性を実現できた。

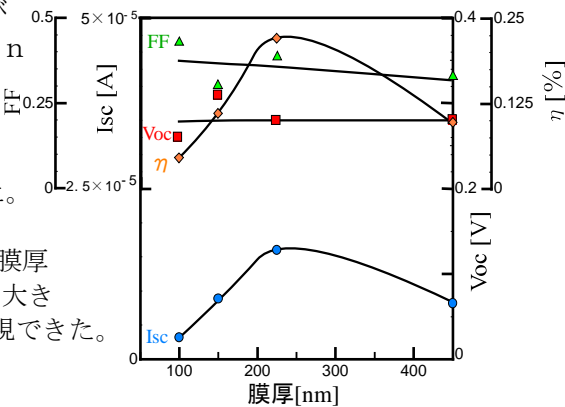


Fig2. Dependence of Voc, Isc, FF, and η on TiO₂ film thickness for FTO/TiO₂/Cu₂O/AZO thin film solar cells

[おわりに]新たに n 型層として TiO₂ を採用することで、Cu₂O 薄膜の結晶性を悪化させることなく、FTO/n-TiO₂/p-Cu₂O/Au ヘテロ接合太陽電池を作製できた。また、光起電力特性として解放電圧 0.28V、胆略電流 0.016[mA]、曲線因子 0.39、発電効率が 0.22%を実現することができた。

【参考文献】

[1] 石田竜也,他,第 84 回 応用物理学会秋季学術講演会,23p-A307-13,(2023)

Single-Atom Platinum Anchored Graphitic Carbon Nitride Nanosheets for Photoreforming Plastic to Hydrogen

Department of Chemical and Materials Engineering, Chang Gung Univ.¹

Center for Sustainability and Energy Technologies, Chang Gung Univ.²

^oYin-Hsuan Chang¹, Ciao-Yun Huang¹, Ting-Han Lin^{1,2}, Jia-Mao Chang¹, Ming-Chung Wu^{1,2*}

E-mail: mingchungwu@cgu.edu.tw

The development of photocatalysts is increasingly directed towards achieving high activity, stability, affordability, and non-toxicity. Solar-driven photoreforming of oxidized cellulose and plastics represents an innovative approach to converting biomass into hydrogen (H₂) fuel, supporting environmental sustainability by mitigating plastic pollution. In this study, bulk g-C₃N₄ was synthesized through thermal polymerization, and a 3-nm-thick g-C₃N₄ nanosheet (NS) was obtained via ultrasonic agitation. To boost photocatalytic performance, different weight percentages of Pt were deposited on g-C₃N₄ NS as cocatalysts. The 3.0 wt% Pt-loaded g-C₃N₄ NS demonstrated enhanced solar-driven activity attributed to the intramolecular synergistic effect. To establish photocatalytic performance, a variety of polymers were tested for photoreforming over C₃N₄-Pt. Photoreforming of PET, PVC, PMMA, PP, and PS were first evaluated on a sealed photocatalysis system equipped with Xe lamp. After 12 hours, PET photoreforming showed the highest hydrogen production of 533.18 μmol g⁻¹ h⁻¹. This can be attributed to the fact that the ester bonds in the PET polymer chain is easy to break under alkaline conditions, and resulting in the formation of terephthalic acid (TPA) and ethylene glycol (EG). Hydrolysis of PVC and PMMA using NaOH is not as straightforward as the hydrolysis of PET. The chemical structure of PVC and PMMA makes it resistant to hydrolysis under normal conditions because it does not contain the ester functional groups that are susceptible to hydrolysis reactions. However, under certain conditions, such as high temperatures and the presence of a strong base. PMMA's polymer backbone is made up of carbon-carbon bonds, which are resistant to hydrolysis under normal conditions. The ester groups in PMMA are pendant to the main chain and are sterically hindered, making them less reactive towards hydrolysis, especially in comparison to PET. For PP and PS, C-C bond is stable and not susceptible to breaking down in the presence of NaOH under normal conditions. The significant hydrogen production observed in PET photoreforming underscores the effectiveness of this approach.

液体ターゲットを用いたスパッタ法による酸化ガリウム薄膜の形成

Gallium oxide thin film preparation by sputtering using liquid target

山口大院・創成科学¹ (株)TAK 薄膜デバイス研究所²

○ 小柳 剛¹, 山田直樹¹, 藤井 隆満²

Yamaguchi Univ.¹, TAK Thin Film Device Lab.Inc.²

○ Tsuyoshi Koyanagi¹, Naoki Yamada¹, Takamichi Fujii²

E-mail: koyanagi@yamaguchi-u.ac.jp

諸言

Ga₂O₃ はパワー半導体用の材料として研究が進められている. その薄膜作製には主にミスト CVD 法¹⁾により行われているが, スパッタ法による薄膜作製も試みられている²⁾. 我々は rf スパッタ法により Ga₂O₃ 薄膜の作製を試みている³⁾. 本研究では, Ga の液体ターゲットを用いて, rf スパッタ法により薄膜の作製を行った結果について報告する.

実験

Ga₂O₃ 薄膜の作製は, 液体Gaを用い, Ar+O₂ 混合ガスを用いてrfスパッタ法により行った. 基板にはサファイアを用い, 基板温度は無加熱から850度 (ヒーター設定値) とした.

結果と考察

図1に成膜中の酸素濃度と成膜速度の関係を示す. 酸素濃度を上げていくと成膜速度は低下する傾向となった. これは液体Gaの表面が酸化され, オキサイドモードになっていると考えられる. 図2には50%O₂で成膜したサファイア基板上に基板温度を変化させて作製した Ga₂O₃ 薄膜のX線回析パターンを示す. 基板温度を上げるにつれて, β-Ga₂O₃の(201)とその高次のピークが見られ, ピークがシャープになっている. 図3に基板温度850度で形成した膜のΦスキャンを示す. これはβ-Ga₂O₃がサファイア基板上にエピタキシャル成長していることを示している. 以上のように, 液体Gaをターゲットにして反応性スパッタすることにより, β-Ga₂O₃ 薄膜をサファイア基板上にエピタキシャル成長することができた. スパッタ法は汎用性が高いため応用展開が期待される.

謝辞: 本研究において実用化を考慮したスパッタ法／装置に関するアドバイスをいただきました株式会社神港精機の皆様に深く感謝いたします.

- 1)D.Shinohara *et al.*,*Jpn.J.Appl.Phys.*,**47** (2008), 7311.
- 2)A.K.Saikumar *et al.*,*ECS J.Solid Star. Sci.Tech.*, **8** (2019), Q3064.
- 3) 蜂谷他2022年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, Ep-8.

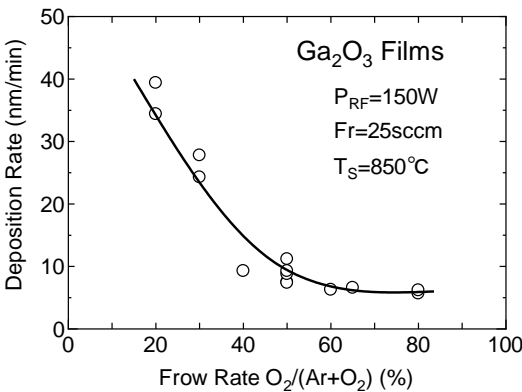


Fig1. Oxygen gas flow rate vs deposition rate.

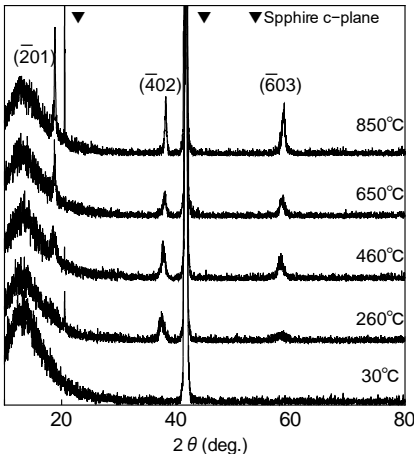


Fig2. X-ray diffraction patterns.

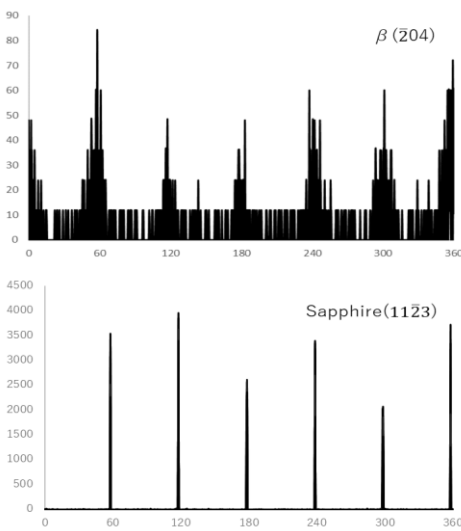


Fig3. XRD Φ-scan of (204) peak of Ga₂O₃ film.

6 薄膜・表面 | 一般セッション(口頭講演): 6.3 酸化物エレクトロニクス

[20p-B3-1~15] 6.3 酸化物エレクトロニクス

[20p-B3-1]

電極/Nb:SrTiO₃接合の光応答特性における表-裏面レーザー照射の比較○佐田 晋¹、鄭 雨萌¹、木下 健太郎¹ (1.東理大先進工)

[20p-B3-2]

ICTS法による金属/Nb:SrTiO₃接合の界面状態と電圧-電流特性の解明○鄭 雨萌¹、木下 健太郎¹ (1.東京理科大)

[20p-B3-3]

Pt/Nb:SrTiO₃接合における電流緩和特性の制御に向けた界面準位の評価○瀬戸 大雅¹、大谷 亮介¹、佐田 晋¹、鄭 雨萌¹、木下 健太郎¹ (1.東理大先進工)

[20p-B3-4]

CeRAM応用に向けたNiO薄膜のミストCVD成膜と室温・高温におけるモット転移現象の電気特性評価

○池田 守¹、吾妻 正道¹、宮本 翼¹、西中 浩之¹ (1.京工繊電子)

[20p-B3-5]

第一原理計算によるルチル型TiO₂中の酸素空孔挙動及び剪断面構造の外部電場依存性解析○(M2)小泉 優紀¹、DIAO ZHUO¹、藤平 哲也¹、酒井 朗¹ (1.阪大院基礎工)

[20p-B3-6]

Pt/TiO₂薄膜モデル触媒における酸素空孔分布とPtの電子状態○鈴木 隆玄¹、北條 元¹、永長 久寛¹ (1.九大院総理工)

[20p-B3-7]

ミスト CVD 法によるサファイア基板上エピタキシャル VO₂ 薄膜の作製○森永 亞郎¹、池之上 卓己¹、三宅 正男¹ (1.京大院エネ科)

[20p-B3-8]

ミストCVDによるスマートウインドウに向けた石英基板上へのNドープVO₂薄膜の形成及び物性評価○(M2)加納 大成¹、西中 浩之¹ (1.京工繊大)

[20p-B3-9]

Detection of Kidney disorder based on pulsed laser deposited WO₃ nanowire gas sensor○(M2)Keying Huang¹, Sankar Ganesh Ramaraj¹, Chuanlai Zang¹, Hiroyasu Yamahara¹, Hitoshi Tabata¹ (1.Tokyo Univ.)

[20p-B3-10]

多元系n型酸化物半導体薄膜を用いる透明ReRAMにおけるZnO抵抗変化層へのドーピング効果の検討

○木村 京介¹、寺澤 楽徒¹、吉田 将真¹、宮田 俊弘¹ (1.金工大)

[20p-B3-11]

単結晶hBN上に作製したマイクロ狭窄 VO₂素子における局所的な電流誘起抵抗スイッチ

○(M2)富田 雄揮¹、中払 周²、若山 裕³、渡邊 賢治³、谷口 尚³、李 好博¹、服部 梓¹、田中 秀和¹ (1.阪大産研、2.東京工科大学、3.物質・材料機構)

[20p-B3-12]

CeRAMに向けたミストCVDによる炭素ドープHfO_x薄膜のモット転位スイッチング

○吾妻 正道^{1,2}、池田 守¹、宮本 翼¹、西中 浩之¹ (1.京都工繊大、2.シンメトリクス)

[20p-B3-13]

ナノギャップIGZO水素ガスセンサー

○矢澤 卓¹、井手 啓介^{1,2}、伊澤 誠一郎¹、神谷 利夫^{1,2}、真島 豊¹ (1.東工大フロンティア研、2.東工大元素セ)

[20p-B3-14]

原子拡散を用いたp-n接合CuOナノワイヤの作製とセンサ性能評価

○木村 由斉¹、燈明 泰成¹ (1.東北大院工)

[20p-B3-15]

Van der Waals Interactions Between Non-polar Alkyl Chains and Polar Oxide Surfaces Prevent Catalyst Deactivation in Aldehyde Gas Sensing

中村 健太郎¹、高橋 綱己¹、細見 拓郎¹、田中 航¹、○柳田 剛¹ (1.東大応化)

電極/Nb:SrTiO₃ 接合の光応答特性における表-裏面レーザー照射の比較

Differences Between Front and Rear Irradiation in Photoresponse Properties of

Electrode/Nb:SrTiO₃ Junctions

東理大先進工¹, [○](M2)佐田 晋¹, 鄭雨萌¹, 木下健太郎¹

Tokyo Univ. of Sci¹, [○]Shin Sata¹, Yumeng Zheng¹, Kentaro Kinoshita¹

E-mail: 8423526@ed.tus.ac.jp

【序論】電極/Nb:SrTiO₃ (NSTO)接合は電気・光の両刺激による学習が可能なニューロモルフィック素子として広範な応用が期待される[1]。しかし、光応答特性の機構は未解明である。機構解明へ向け、ショットキー障壁高さや空乏層幅などの界面状態のパラメーターを系統的に変えて光応答特性を評価することが有効である。しかし、先行研究のスズドープ酸化インジウム (ITO)/NSTO 接合デバイスでは、光透過率の低い高 Nb 濃度の NSTO 基板を使用しているため、動作領域である接合界面まで光を透過させるには、電極は透明電極(ITO)に制限され、電極側からの光照射(Front)が必須であった。NSTO 基板の Nb 濃度を下げ、光透過率を上げることで、NSTO 側からの光照射(Rear)が可能となり、電極材料の自由な選択が許されるようになると期待されるが、Rear が Front と同一の動作をする保証はない。本研究では、ITO/低 Nb 濃度の NSTO 接合を作製し、表裏照射の光応答特性を比較することで、Front と Rear の同等性を検証した。

【実験方法】素子構造及び Front と Rear 測定 の概略図を Fig. 1(a)と(b)にそれぞれ示す。従来よりも低 Nb 濃度の 0.1 wt% Nb ドープ NSTO 基板に、200 μm のギャップを隔てて Al₂O₃ (150 nm)絶縁膜を DC スパッタリング法により成膜し、続いて、ITO (100 nm)透明電極を RF スパッタリングによりギャップを横切るように成膜した。ギャップ、即ち、NSTO 露出部と ITO の交差部 (200 × 200 μm²)に ITO/NSTO 接合が形成される。本構造により、接合領域を避けての ITO 電極への電気接触が可能となり、測定プローブにレーザー光を遮られることなく Front 測定を行うことができる。接合に一定の読み取り電圧 1.5V を印加し、電流の時間依存性 $I(t)$ を評価した。波長 450 nm、強度 50 mW のレーザーを 10 分間照射し、 $I(t)$ への影響を調べた。

【結果及び考察】Fig. 1(c)に $I(t)$ をレーザー ON 前の電流値 $I_{ON}(0)$ で規格化して示す。同図の黄色塗りの領域でレーザー光照射が行われた。Front、Rear とともにレーザー ON 時は I が単調に増加し、OFF 時は I が単調減少した。即ち、Front だけでなく Rear においても、先行研究(Nb0.5wt% [1])と類似の光誘起電流及び緩和過程が確認された。Front、Rear とともに、OFF 時の I 減少率は ON 時の I 増加率に比べて小さい。Fig. 1(d)に光 OFF 後の $I(t)$ を OFF 直前の電流値 $I_{OFF}(0)$ で規格化して示す。Front と Rear の規格化電流は一致した。分光光度計を用いて本研究に使用した Nb0.1wt% ドープ NSTO 基板(厚さ 500 μm)の波長 450 nm における透過率を評価したところ、25%程度と見積もられた。一方、同波長での ITO 薄膜の透過率は 80%程度[2]であることから、Front と Rear の光誘起電流強度の差は ITO/NSTO 界面に到達する光の強度差に起因すると考えられる。以上の結果は、光誘起電流の緩和過程が Front と Rear で同一の機構に支配されていることを示唆することから、今後の機構解明に電極の自由選択が許される Rear 構造を導入可能であることを示す。[1] Y. Yamazaki et al., Adv. Sci. 2304804 (2023). [2] Ahmad Hadi Ali et al., Applied Surface Science 443 (2018) 544-547.

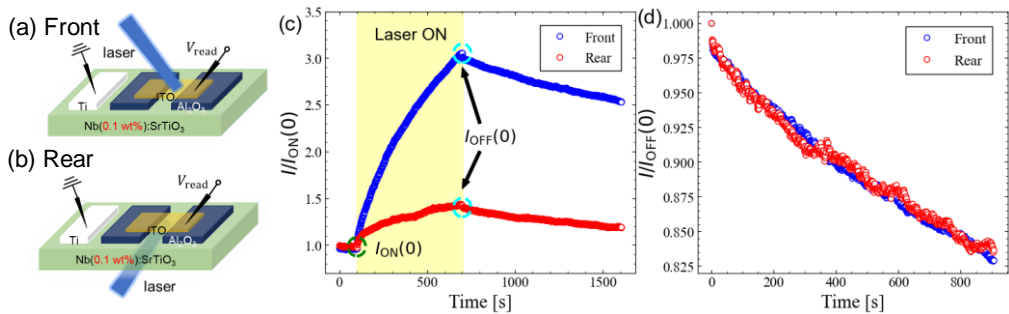


Fig.1 Schematic diagrams of (a) Front and (b) Rear measurement systems.
(c) Time dependence of current, $I(t)$, normalized by I before laser ON ($t = 0$). (d) $I(t)$ after laser OFF normalized by I just before laser OFF.

ICTS 法による金属/Nb:SrTiO₃ 接合の界面状態と電圧—電流特性の解明

Clarification of Voltage–Current Characteristics and Interface States of

Metal/Nb:SrTiO₃ Junctions by ICTS Method

東理大先進工¹, 鄭 雨萌¹, 木下 健太郎¹

Tokyo Univ. of Sci.¹, Yumeng Zheng¹, Kentaro Kinoshita¹

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

[序論] 半導体 Nb-doped SrTiO₃ (NSTO) と Pt や Au などの高仕事関数金属からなるショットキー接合は、光・電応答両方を持ち、forming が必要ない界面型抵抗変化メモリーとして広く研究されている[1,2]。しかし、界面状態の変化とメモリー特性の関係は不明である。一方、我々は金属/NSTO(M/NSTO)界面の欠陥における電子の trap/de-trap が抵抗変化を引き起こすと考えている。そこで、我々は深い準位を測定できる等温過渡容量分光法 (ICTS) を用いて、金属/NSTO 界面状態と電気特性の関係の解明を目指す。

[実験方法] 各試料は Sputter 法で作製した。Table 1 に各試料の試料名、電極材料と基板の Nb 濃度を示す。電極面積は 100 μm x 200 μm である。ICTS 測定とは、0 s から一定時間のパルス (0.5 V) を印加し、パルス印加後 (Pulse off) の過渡容量 C(t) の変化から界面準位を分析する手法である。

Table 1 Sample name and device structure

Sample name	Nb concentration / wt%	electrode
S1	0.05	Pt
S2	0.1	Pt
S3	0.5	Pt
S4	0.1	ITO

[結果及び考察]

Fig.1 は各試料の電圧—電流特性 (I–V) とパルス on/off の容量—時間特性 (C(t)–t) を示している。

全ての ICTS 測定は baseline = 0 V、高抵抗状態 (HRS) で行った。Fig.1 (a) と (b) には、S1 の室温 (300 K) および低温 (200 K) の特性を示されている。Nb 濃度低い場合、室温では Pt/NSTO はメモリー特性を持ち、低温になるとメモリー特性が消失した。一方で、C(t)–t 特性の電圧印加瞬間①に急峻な容量増加が見られ、これは印加電圧による空乏層幅の減少が原因である。電圧印加中②の緩やかな容量増加は深いホール準位の変化と考えられるが、この変化は低温で消失した。Fig.1(c) は S3 の特性を示している。Nb 濃度は 0.5 wt% の場合、対称的な I–V 特性が観察された。一方で、電圧印加瞬間①に空乏層幅の減少に伴う瞬間的な容量増加が見られ、電圧印加中②の緩やかな容量減少が観察された。この減少は電子準位が電子を捕獲したことが原因と考えている。電圧 off 後③には、準位からの電子放出により容量は baseline の平均状態に戻る。Fig.1(d) は ITO/NSTO の特性を示している。S4 はダイオード特性が示し、電圧印加瞬間①の容量変化が見られない一方で、②の電子準位の捕獲は観察され、電圧 off 後③の電子放出過程が見られた。M/NSTO のメモリー動作は界面準位の状態と空乏層の変化が依存している。光応答に関する考察及び詳細のモデルについては当日に発表する予定である。

参考文献: [1] E. Mikheev, et.al., Nat. Commun. 5 (1), 3990 (2014). [2] Y. Yamazaki, K. Kinoshita, Adv. Sci. 2304804 (2023).

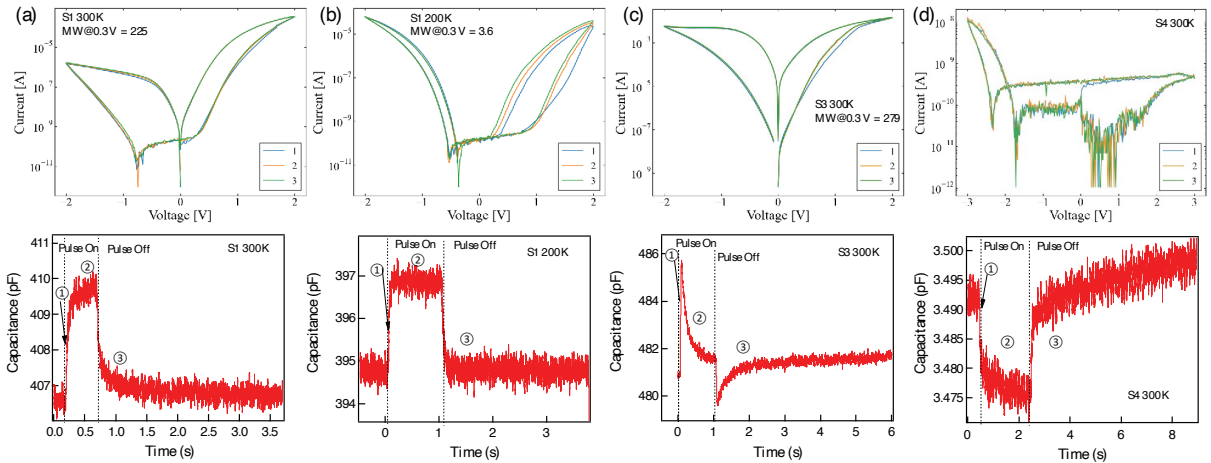


Figure 1 I–V characteristics and C(t)–t characteristics of (a) S1 at 300 K, (b) S1 at 200 K, (c) S3 at 300 K, (d) S4 at 300 K. ① marks the moment when pulse is just applied. ② indicates the period with the pulse. ③ marks the period after pulse is off.

Pt/Nb:SrTiO₃ 接合における電流緩和特性の制御に向けた界面準位の評価

Evaluation of interface states of Pt/Nb: SrTiO₃ junction to control the current relaxation process

東理大先進工^{1, ○}(M1)瀬戸 大雅¹, 大谷 亮介¹, 佐田 晋¹, 鄭 雨萌¹, 木下 健太郎¹

Tokyo Univ. of Sci.¹, [○]Taiga Seto¹, Ryosuke Ohtani¹, Shin Sata¹, Yumeng Zheng¹, Kentaro Kinoshita¹

E-mail : 8424521@ed.tus.ac.jp

【序論】金属/Nb:SrTiO₃ (Nb:STO) 構造は電気[1]・光[2]の両刺激による学習が可能なニューロモルフィック素子として広範な応用が期待される。電気/光誘起電流の緩和時間が学習対象となる信号の時間スケールを決定することから、電流緩和現象を制御する方法の究明が急がれる。本研究では界面処理による界面状態（界面準位密度分布）の変化を ICTS 法を用いて評価し、電流緩和特性との関係を調査した。

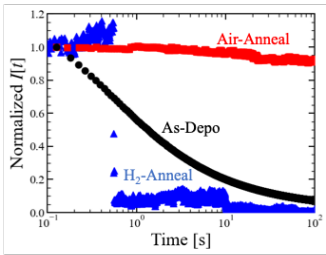
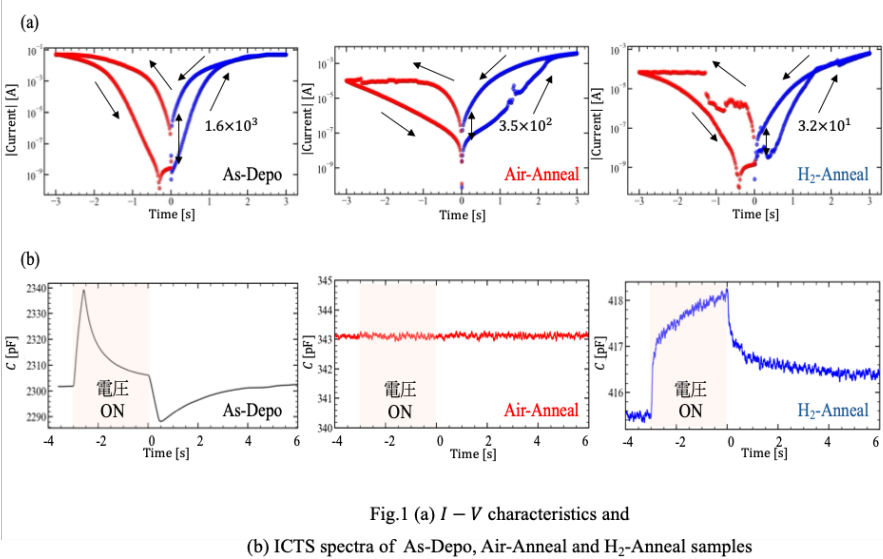
【実験方法】Nb (0.5 wt%) -doped STO (100, 片面研磨) 単結晶表面にスパッタ法で上部電極 Pt (200 × 200 μm²), 下部電極 Ti/Pt を成膜した (As-Depo) 。比較のため、基板に800 °C, 10 分の大気アニールを施して同一条件で作製した素子 (Air-Anneal), 800 °C, 10 分の水素アニールを施した素子 (H₂-Anneal) を作製した。各素子で低抵抗状態での電流緩和特性を評価し、ICTS 法 (Pulse height : 0.25 V, width : 3 s) によって界面状態を評価した。

【結果及び考察】各素子での酸素欠陥量を O 1s の XPS 分析したところ、大気アニールによる酸素欠陥量の減少、水素アニールによる酸素欠陥量

の増加が確認された。

Fig.1(a) に各素子の $I-V$ 特性と 0.1 V での抵抗比を示す。全ての素子でメモリ動作が確認された。Fig.2 に低抵抗状態(LRS)を書き込んだ直後 ($t = 0$ s) から、100 秒までの電流緩和特性を、 $t = 0$ s における電流値で規格化して示す。As-Depo と比較すると、Air-Anneal はほとんど電流緩和が生じず、H₂-Anneal では急激な電流緩和が生じた。この結果は酸素欠陥量による、電流緩和特性の制御が可能であることを示唆する。Fig1. (b)に ICTS の結果を示す。As-Depo は電圧 OFF ($t = 0$) 直後に減少した容量が、その後緩やかに回復する。一方 Air-Anneal は容量の変化が見られない。これは界面容量の変化に寄与する浅い準位が As-Depo に比較して減った為であると考えられる。H₂-Anneal は電圧 OFF ($t = 0$) 直後に容量が急激に減少した容量が、その後も初期状態へと緩やかに減少する。この変化は H⁺などの正イオンの移動による界面容量の変化に起因すると考えられる。

【参考文献】 [1] Z.-H. Tan *et al.*, *Sci. Rep.*, 7:713 (2017). [2] Y. Yamazaki, K. Kinoshita, *Adv. Sci.*, 2304804 (2023).



CeRAM 応用に向けた NiO 薄膜のミスト CVD 成膜と
室温・高温におけるモット転移現象の電気特性評価

Electrical Characterization of Mott Transition at Room and High Temperatures
in Mist-CVD Deposited NiO Thin Films for CeRAM Applications

京都工芸繊維大学 ◯(M2) 池田 守, 吾妻 正道, 宮本 翼, 西中 浩之

◯Mamoru Ikeda, Masamichi Azuma, Tsubasa Miyamoto, and Hiroyuki Nishinaka

Kyoto Institute of Technology

E-mail: m3621006@edu.kit.ac.jp

1. はじめに

強相関電子メモリ(Correlated electron Random Access Memory : CeRAM)は炭素をドーブした遷移金属酸化物薄膜により実現される電氣的制御によるモット転移を用いた次世代不揮発性メモリである[1]。本メモリは極低温から高温までの広い動作温度範囲、高速動作、CMOS プロセスとの互換性などの利点を有する。先行研究ではスピncコート法により CeRAM が実証されている。本研究では、三次元立体構造の被覆性に優れるミスト CVD により炭素ドーブした NiO 薄膜を形成し、デバイスを作製した。室温および 125℃での電流電圧測定から CeRAM の動作を確認したので報告する。

2. 実験方法

炭素ドーブした NiO を Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に大気圧下で高品質な薄膜形成が可能なミスト CVD により形成した。また、上部電極として Pt をスパッタリングで堆積し、キャパシタサイズ 16 μmΦ の Pt/NiO/Pt 素子を作製した。作製したデバイスに関して、室温と 125℃での電流電圧測定を行った。

3. 実験結果と考察

Fig. 1 に作製したデバイスの構造および室温での V = 0.1 V のときの抵抗値(R = V/I)の変化を示す。初期状態が低抵抗であり、これは先行

報告での CeRAM の動作と一致する。また、30 回以上のスイッチング動作にも成功し、メモリとして機能していることが分かる。次に Fig. 2 に室温および 125℃での電流電圧測定の結果を示す。室温および 125℃でのスイッチング動作を観測しており、先行報告でも述べられているように CeRAM は高い熱耐久性を有していることがわかる。以上の結果より、ミスト CVD で炭素ドーブした NiO を用いた CeRAM の実証に成功し、室温および 125℃でのスイッチング動作の確認に成功した。

参考文献

[1] C. A. Paz de Araujo et al., APL Mater. 10, 040904 (2022).

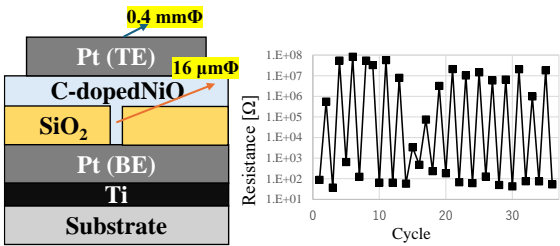


Fig. 1. Device structure and resistance change under applied voltage.

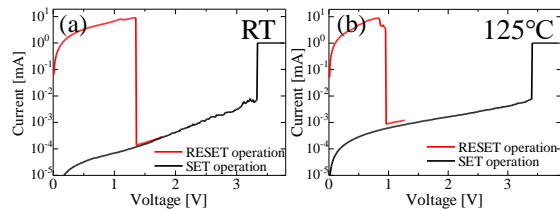


Fig. 2. IV characteristics of C-doped NiO at (a) Room Temperature and (b) 125°C

第一原理計算によるルチル型 TiO_2 中の酸素空孔挙動 及び剪断面構造の外部電場依存性解析

First principles calculations of oxygen vacancy behavior and shear plane structures
under electric field in rutile TiO_2

阪大院基礎工 〇(M2)小泉優紀, DIAO ZHUO, 藤平哲也, 酒井朗

Osaka Univ., 〇Yuki Koizumi, Zhuo Diao, Tetsuya Tohei, Akira Sakai

E-mail: tohei@ee.es.osaka-u.ac.jp

背景：ルチル型 TiO_2 は、抵抗変化型メモリやメモリスタへの応用が注目される材料の一つである。特に還元されたルチル型 TiO_2 素子では、電圧印加によって材料中の酸素空孔の分布を変化させることで抵抗を制御する[1]。また、酸素空孔が高濃度に凝集した面欠陥（剪断面）の形成が、その抵抗変化特性に影響を与えることが知られている[2]。しかし、これらの現象において、その素過程となる外部電場下での酸素空孔のドリフト・拡散や凝集の挙動の詳細は明らかになっていない。そこで本研究では、Berry phase 法[3]に基づく外部電場下における第一原理計算手法を用いて、ルチル型 TiO_2 内部及び剪断面構造とその近傍における酸素空孔挙動の外部電場依存性について理論的に解析した。

計算方法：計算モデルとしてルチル型 TiO_2 の $3 \times 3 \times 4$ スーパーセル (Fig. 1) を構築し、バルク結晶中の酸素空孔の形成と移動過程を計算した。また、ルチル型構造を剪断面に平行な方向に分割し、剪断面ベクトル $1/2[0\bar{1}1]$ によって片方の構造を平行移動させ、(121)及び(132)剪断面構造のモデルを構築した。零電場における全エネルギー及び構造最適化計算には平面波基底 PAW 法の VASP code を使用し、酸素空孔の移動経路は Nudged Elastic Band (NEB) 法により計算した。上記で求めた構造に対して、Berry phase 法に基づいて外部電場の効果を導入し、外部電場下における全エネルギーは CP2K code を用いた一点計算によって求めた。

計算結果：Fig. 2(a)(b)にルチル型 TiO_2 の[100]方向と[001]方向に沿った+2 価の酸素空孔の移動経路 (Path A, Path B) と電界の印加方向を示す。Fig. 2(c)に Path A に順方向電界 ([100]方向) を印加した時の拡散エネルギープロファイルを示す。電界の印加により、移動エネルギー障壁の値が変化している。Fig. 2(d)に Path A, Path B それぞれに順方向及び逆方向の電界を印加した時の拡散エネルギーの変化を示す。全体的に[100]方向の拡散エネルギーは [001]方向と比べて小さいことがわかる。この結果は[100]方向に酸素空孔が凝集しやすいという実験結果[2]と一致する。また、順方向に 10 MV/cm の電界を印加すると、Path A, Path B それぞれで拡散エネルギーが 14.9%、14.5%減少し、逆方向ではそれぞれ 14.7%、11.6%増加した。このような電界依存性の傾向は、剪断面内における電界下の拡散エネルギーの計算結果でも見られ、剪断面の伸長・消滅過程に寄与する可能性がある。講演では、実験による剪断面の伸長・消滅過程の観察結果とも比較し、そのメカニズムについて議論する。

<謝辞:本研究の一部は JSPS 科研費 JP23H01687、JP24K00926 の助成を受けた>

[1] R. Miyake *et al.*, ACS Appl. Electron. Mater. **4**, 2326(2022). [2] S. Takeuchi *et al.*, Sci. Rep. **9**, 2601 (2019).

[3] Al. M. El-Sayed *et al.*, Phys. Rev. B **98**, 064102(2018).

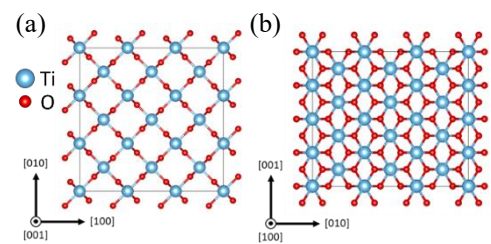


Fig. 1. $3 \times 3 \times 4$ supercell model (216 atoms) of rutile TiO_2 (a) 001 plane, (b) 100 plane

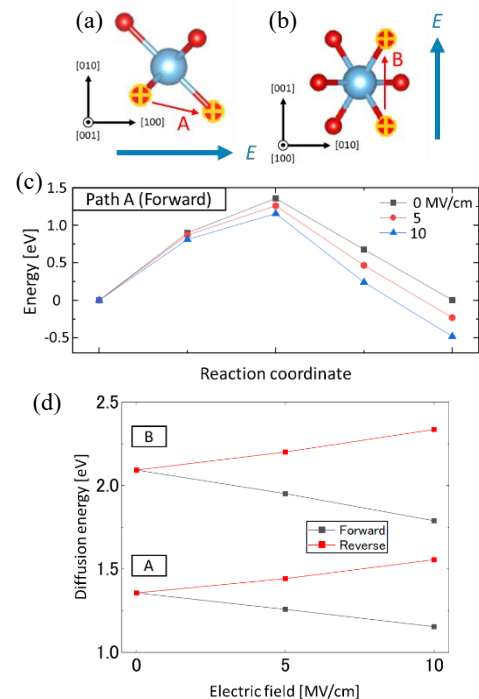


Fig. 2. (a, b) Migration paths of oxygen vacancy and directions of external electric field (c) Migration energy profiles for the oxygen vacancy under forward electric field (d) Values of migration energy under electric field.

Pt/TiO₂ 薄膜モデル触媒における酸素空孔分布と Pt の電子状態

Distribution of oxygen vacancies and charge state of Pt for Pt/TiO₂ model catalysts

九大院総理工 ○鈴木 隆玄, 北條 元, 永長 久寛

Kyushu Univ. ○Ryugen Suzuki, Hajime Hojo, Hisahiro Einaga

E-mail: hojo.hajime.100@m.kyushu-u.ac.jp

【はじめに】酸化物上に金属粒子を担持した担持金属触媒では担体とナノ粒子間との相互作用（金属担体相互作用）が触媒特性に大きな影響を与えることが知られている[1]。代表的な相互作用として、ナノ粒子と担体間の電荷移動とナノ粒子周りの担体上への欠陥生成が挙げられる。本研究では Pt/TiO₂ 薄膜モデル触媒を作製し、走査透過原子顕微鏡(STEM)、電子エネルギー損失分光(EELS)、X線光電子分光(XPS)を用いて、Pt/TiO₂ モデル触媒の原子・電子構造を調べた。

【実験方法】パルスレーザー堆積法を用いて *r*-Al₂O₃(012)基板上に(101)配向のルチル型 TiO₂ 薄膜を作製した。プランビュー方向から薄片化した TiO₂ 試料上に光還元法により Pt を担持し、大気中および水素雰囲気下で熱処理を行った。STEM 観察には Titan G2 cubed (TFS inc., 300 kV) を用い、XPS 測定には AXIS-ULTRA (Shimadzu)を用いた。

【結果と考察】Figure 1 に PT/TiO₂ の STEM-EELS 結果を示す。EEL スペクトルは、Figure 1(a)に示すように、(a)Pt 粒子直下領域、(b)Pt 粒子周辺領域の二つの領域から取得した。Ti-L 端の二つの領域で EELS スペクトルに明らかな変化は見られなかった一方、Figure 1(b)に示すように、O-K 端では低エネルギーにおける二つのピークの強度比の変化が観測された。詳細な解析のために、異なる 16 箇所の Pt ナノ粒子について EELS 測定を行い、統計的なデータを得た。この比が小さいほど Ti の価数が 3 価に近いことが報告されている[2]。これを領域(a)と(b)に分けて強度比をプロットした (Figure 1(c))。y = x の点線より下の領域は Pt 直下の方が Pt 周辺に比べて強度比が小さい、すなわち Ti の価数が 3 価に近い領域である。領域(a)と(b)の強度比を比較すると、多くの Pt ナノ粒子の直下では周囲に比べて Ti の価数が 3 価に近い傾向にあることがわかった。また XPS 測定の結果、TiO₂(101)上の Pt ナノ粒子は Pt^{δ-}として存在することがわかった。

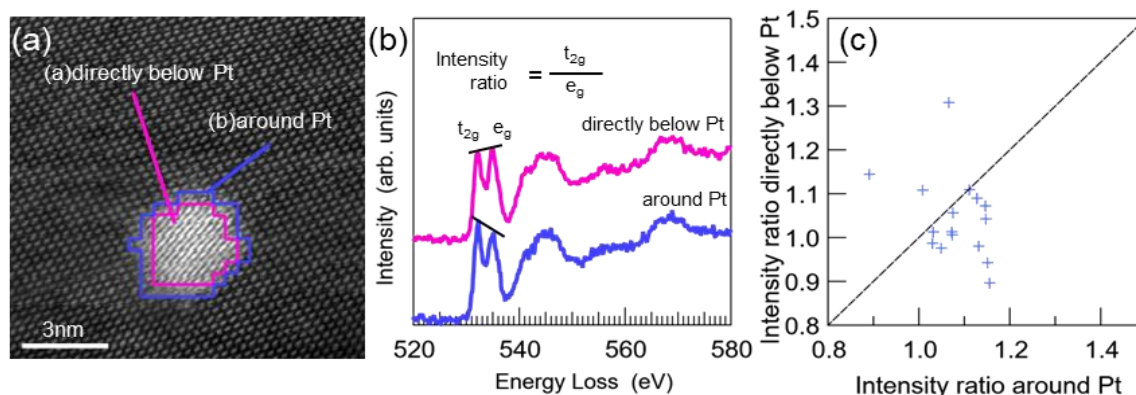


Figure 1 . (a) ADF image (b) EEL spectra Pt/TiO₂ model catalyst at O-K edge (c) Intensity ratio of $I_{t_{2g}}/I_{e_g}$

【参考文献】

- [1] A.R. Puigdollers et al., ACS Catal. **7**, 6493 (2017).
- [2] M.Tian et al., ACS Nano **9**, 10482 (2015).

ミスト CVD 法によるサファイア基板上

エピタキシャル VO₂ 薄膜の作製

Epitaxial growth of VO₂ thin films on Al₂O₃ substrates by mist chemical vapor deposition

京大院エネ科 ○森永 亜郎, 池之上 卓己, 三宅 正男

Kyoto Univ. ○Aro Morinaga, Takumi Ikenoue, Masao Miyake (Kyoto Univ.)

E-mail: ikenoue.takumi.4m@kyoto-u.ac.jp

二酸化バナジウム (VO₂) 配向膜は、室温に近い約 68°C で金属絶縁体相転移を生じ、電気抵抗値が 3–5 桁可逆的に変化する性質を持つため、スイッチング素子への応用が期待されている^[1]。酸化バナジウムは様々な酸化数を取りうるため、成膜雰囲気制御が必要な VO₂ 薄膜の多くは真空プロセスで作製されてきた。我々は、前駆体溶液の溶質や溶媒によって主に H₂ と H₂O の分圧比を制御することで、酸素分圧 p_{O_2} が約 10⁻³⁰ [atm] 以下で安定な V₂O₃ であっても、大気圧下の溶液プロセスであるミスト CVD 法で成膜できることを報告してきた^[2]。本研究では、550 °C、10⁻¹² < p_{O_2} < 10⁻⁹ [atm] で安定となる VO₂ について、溶媒に水を用いることでミスト CVD 法によるエピタキシャル成長が可能になったので報告する。

前駆体溶液に VO(acac)₃ (Vanadyl(IV) acetylacetonate) 水溶液を用いて、C 面サファイア基板上に VO₂ 薄膜を成膜した。成膜温度 550–650°C で成膜すると、 θ -2 θ 測定 (Fig. 1a) に示すように a 軸配向した VO₂ 膜が得られることが確認された。また、VO₂ (101) 極点図 (Fig. 1b) から、VO₂(100)[010]//Al₂O₃(001)[100] の方位関係で成長しており、3 重回転対称のドメインがあることがわかった。得られた VO₂ 膜の比抵抗の温度依存性を Fig. 1c に示す。成膜温度の高い VO₂ 膜ほど金属絶縁体相転移に伴う電気抵抗変化が大きかった。

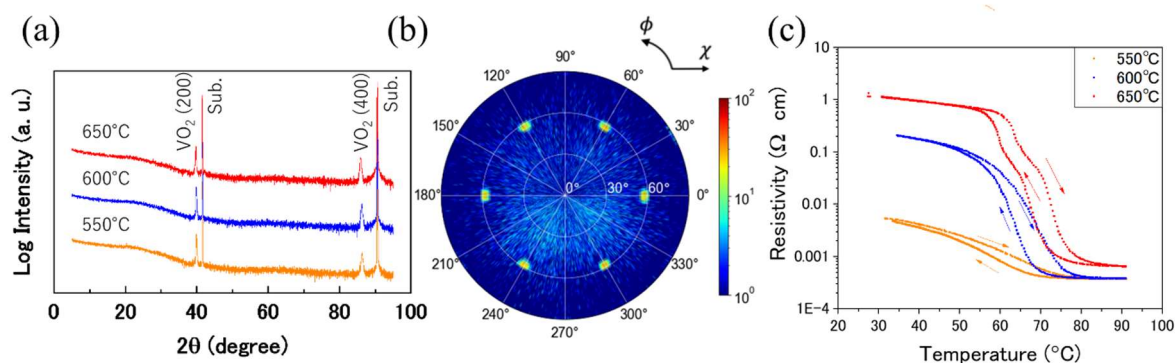


Fig. 1 (a) XRD θ -2 θ patterns of VO₂ films (b) XRD VO₂ {101} pole figure of VO₂ thin film grown at 600°C (c) Temperature-dependent resistivity of VO₂ thin films.

References [1] Zhou, J., Gao, Y., Zhang, Z. et al., *Sci Rep*, **3** 3029 (2013), [2] H. Nishii et al., *Journal of Crystal Growth*, **626** 127484 (2024)

ミスト CVD によるスマートウインドウに向けた石英基板上への N ドープ VO₂ 薄膜の形成及び物性評価

Growth and characterization of N-doped VO₂ thin films on a quartz substrate
for the smart windows by the mist chemical vapor deposition.

京工繊大¹, °加納 大成¹, 西中 浩之¹

Kyoto Inst. of Tech.¹, °Taisei Kano¹, and Hiroyuki Nishinaka¹

E-mail: m3621018@edu.kit.ac.jp

Morin によって二酸化バナジウム(VO₂)は金属絶縁体転移が約 67°C で発生すると報告[1]されて以来、数多くの研究がなされてきた。金属絶縁体転移を引き起こすトリガーとして、熱や電気、光等があり、転移によって光学的特性及び電気特性が大幅に変化する。そのため、転移による赤外領域の透過率の変化を利用し、外気温が高いときに室内への赤外線侵入を防ぐことができるスマートウインドウへの注目が近年集まっている。しかし、転移温度が約 67°C と室温よりやや高温であることや低い可視光透過率、低い赤外光変調能力がスマートウインドウの実用化の課題となっている。そのため、転移温度を変調する試みとして、VO₂ への N,W,Mo ドープなどの様々な試みや理論計算がなされてきた。

そこで、本研究では数多くの理論計算及び、ミスト CVD での無機酸化物へのドーピング報告例[2]がある窒素(N)ドープに注目し研究を行った。先行報告[3]では真空系である PLD により N ドープ VO₂ を成膜し転移温度を 50°C まで減少させているが、外気温に比べ依然高い結果である。しかし、本研究グループではミスト CVD を用いて合成雲母上に N ドープ VO₂ を成長させることで、転移温度を外気温近くの 29.5°C まで低下させることに成功している[4]。そこで、本研究ではスマートウインドウへの応用に向けてミスト CVD を用いて石英基板上に N ドープ VO₂ を成膜し、転移温度を外気温近くまで大幅に低下させることを目標とし、電気的特性及び光学的特性について評価を行った。

まず、合成雲母基板上に成膜した N ドープ VO₂ 薄膜の成長条件を参考にし、低温域でも VO₂ を成長させるために VO₂ の高温相と同じルチル構造を持つ SnO₂ をバッファ層として石英基板上に成膜し、SnO₂ バッファ層上に N ドープ VO₂ 薄膜を成長させた。GIXRD 測定よりアンドープ及び N ドープの両条件において、425-450°C の範囲でバッファ層に用いた SnO₂ 及び VO₂ が多結晶で成長していることが明らかとなった。これらの結果は PLD によって石英基板上に成膜した N ドープ VO₂ の結果と一致する。

次に転移温度の変化を調査するために温度-抵抗特性を計測した。425°C で薄膜成長を行ったサンプルでは、アンドープに比べ抵抗値の変化は小さいものの低温側で変化が見られた(Fig.1)。一方で、分光透過率特性において 425°C で成膜したサンプルでは吸収端が低波長側にシフトしており(Fig.2)、VO₂ とは異なる価数もしくはアモルファスに成長している可能性がある。当日の発表ではこれらの結果を踏まえ、詳細に報告予定である。

[1] F. J. Morin, Phys. Rev. Lett. 3, 34-36 (1959).

[2] J. G. Lu et al, Chem. Phys. Lett. 441 68-71 (2007).

[3] S. Chouteau et al, Appl Surf Sci. 554, 149661 (2021).

[4] T. Kano et al, Adv. Mater. Interfaces 2400038 (2024).

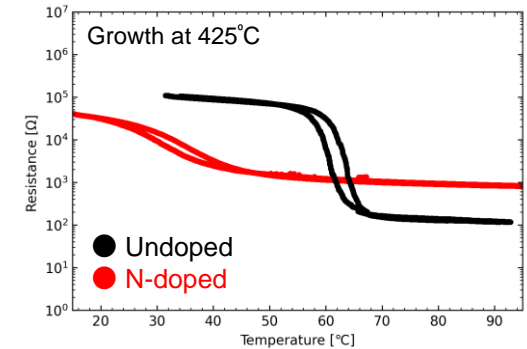


Fig.1. Resistance - temperature characteristics of Undoped and N-doped VO₂ thin films.

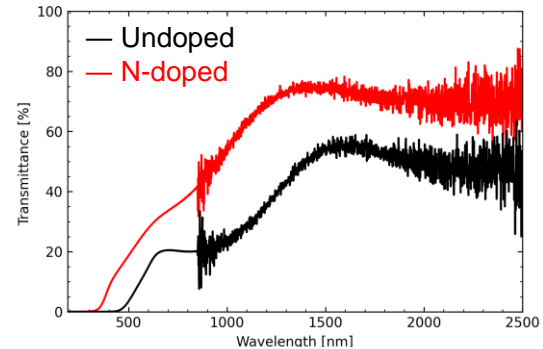


Fig.2. Spectral transmittance characteristics of Undoped and N-doped VO₂ thin films growth at 425°C

Detection of p-cresol as a body gas marker for Kidney disorder by WO₃ nano-structural patterned gas sensor

Tokyo Univ.¹, °(M2C) Keying Huang¹, Sankar Ganesh Ramaraj¹, Chuanlai Zang¹, Hiroyasu Yamahara¹, Hitoshi Tabata¹

E-mail: huang@bioxide.t.u-tokyo.ac.jp

In recent decades, biomarker gas detection has become crucial for early disease diagnosis and environmental monitoring. Various VOCs, such as acetone for diabetes, are key indicators of physiological and pathological states, necessitating reliable detection methods. Among these, p-cresol is a significant biomarker for chronic kidney disease (CKD) [1]. Monitoring these biomarkers in exhaled breath or skin gas is vital for early detection and management. Skin gas sensors, in particular, offer non-invasive, continuous monitoring, providing real-time data without the discomfort of blood tests. Traditional metal oxide semiconductor (MOS) gas sensors are valued for their high sensitivity, compact size, and affordability [2], but they suffer from poor selectivity and characteristic drift. Our study addresses these issues by introducing a highly sensitive WO₃ nano-structural patterned sensor, developed through PLD and lithography processes, optimized for detecting p-cresol, thus enhancing accurate health monitoring.

Figure 1(a) shows the schematic representation of fabricated WO₃ nanowire gas sensor towards p-cresol gas molecules. Figure 1(b) shows the X-ray Diffraction (XRD) patterns of WO₃ thin films (thickness≈100nm) deposited at 200°C~600°C using a pulsed laser deposition method. The results indicated that thin film deposited at 500 °C and 600 °C, showed sharp peaks of (200), indicating optimal crystalline formation. Fig 1(c) demonstrates the gas response of the WO₃-based sensor to exposures of p-cresol and acetone. The sensor exhibits a distinct gas response towards 100 ppm of p-cresol at 300 °C, as depicted by the black curve, which shows a rapid increase in resistance. In our study, we are further modifying the sensor to enhance its response to p-cresol, aiming for higher sensitivity and selectivity in detecting this specific biomarker.

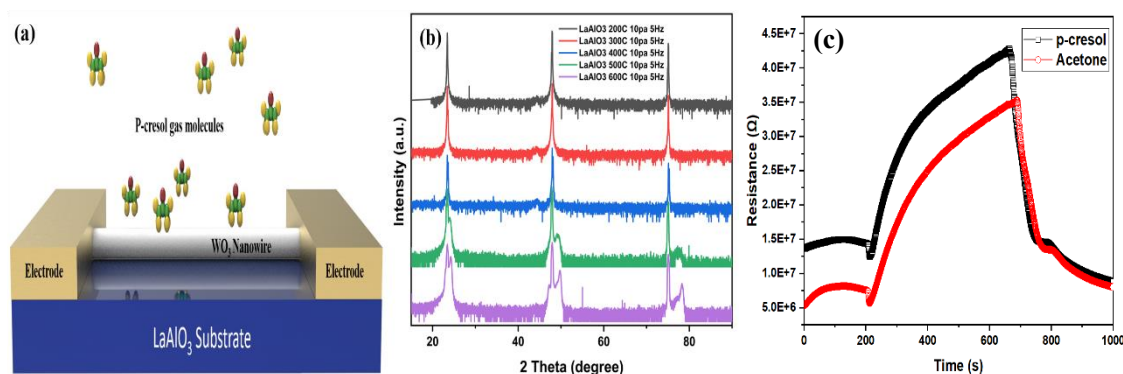


Fig.1(a) Schematic representation of fabricated WO₃ gas sensor, **(b)** XRD patterns of WO₃ thin films at different deposition temperatures. **(b).** **(c)** Response curves showing the sensor's performance in detecting p-cresol and acetone.

Acknowledgments: This research was supported by Institute for AI and Beyond for the University of Tokyo, JST, CREST Grant Number JPMJCR22O2, Japan, AMED under Grant Number JP22zf0127006, JSPS KAKENHI Grant Number JP20H05651, JP22K18804, JP23H04099.

Reference [1] Poesen, R., Viaene, L., Verbeke, K. *et al.* cardiovascular disease relates to intestinal uptake of p-cresol in patients with chronic kidney disease. *BMC Nephrol* 15, 87 (2014).

[2] Shendage, S. S., et al. *Sensors and Actuators B: Chemical* 240 (2017): 426-433.

多元系 n 型酸化物半導体薄膜を用いる透明 ReRAM における ZnO 抵抗変化層へのドーピング効果の検討

Doping effects on ZnO layer in transparent ReRAM

with multi-component n-type oxide semiconductor thin films

金沢工大¹, [○](M2) 木村 京介¹, (B) 寺澤 楽徒¹, (B) 吉田 将真¹, 宮田 俊弘¹

KIT¹, [○]Kyosuke Kimura¹, Gakuto Terasawa¹, Soma Yoshida¹, Toshihiro Miyata¹

E-mail: tmiyata@neptune.kanazawa-it.ac.jp

【はじめに】本研究室では、長年にわたり多元系(複合)酸化物透明導電膜に関する研究を行ってきており、多元系酸化物透明導電膜は、その構成元素の組み合わせや組成を制御することにより、電気的特性、仕事関数、化学的特性等を変化させることができることを明らかにしている。[1]

これまでの先行研究において、ZnO ベース多元系酸化物半導体薄膜を抵抗変化層として採用し、透光性を持つ透明 ReRAM を実現している。[2]しかしながら、ノンドーピング ZnO 薄膜を抵抗変化層として用いる ReRAM においては、高抵抗と低抵抗時の十分な抵抗変化幅が得られないといった問題があった。そこで今回、抵抗変化幅の増大を目的として、抵抗変化層である ZnO 層への Li ドーピングを試み、透明 ReRAM のメモリ特性への影響について詳細に検討したので報告する。

【実験方法】基板には、下部透明電極として、SnO₂:F 薄膜が形成されたガラス板を用いた。抵抗変化層薄膜である ZnO および Li ドープ ZnO 薄膜は、粉末ターゲットを採用する高周波マグネトロンスパッタリング(rf-MSD)法を用いて作成し、成膜温度:室温(RT)、Ar ガスおよび Ar と O₂ の混合ガス雰囲気中、スパッタガス圧 0.6Pa で形成した。Li-ドープ ZnO 薄膜の作製においては、ZnO 粉末に Li₂CO₃ 粉末を混合したターゲットを用いた。上部電極として Al ドープ ZnO(AZO)透明導電膜を採用し、直径を 0.1 から 1.0[mm]と変化したメタルマスクを用いて rf-MSD 法で形成した。作成した抵抗変化層薄膜は、X 線回折法により結晶学的特性をした。また、透明 ReRAM のメモリ特性は I-V ヒステリシス特性及びパルス電圧を用いた各種特性により評価した。

【結果と考察】一例として、Fig.1 及び Fig.2 に、ノンドーピング ZnO 薄膜及び ZnO に Li₂CO₃ 粉末を 12at%混合した粉末ターゲットを使用して作成した Li-ドープ ZnO 薄膜を抵抗変化層に用いて作製した透明 ReRAM の I-V ヒステリシス特性をそれぞれ示す。Fig.2 に示すように、Li-ドープ ZnO 薄膜を抵抗変化層に用いた透明 ReRAM は ZnO 透明 ReRAM と同様に、3.5 [V]で低抵抗状態となる set 動作、-3.5 [V]で高抵抗状態となる reset 動作を実現できた。また、Fig.1 及び Fig.2 から分かるように Li-ドープ ZnO 薄膜を抵抗変化層に用いた透明 ReRAM はノンドーピング ZnO 薄膜を用いた ReRAM と比較して、高抵抗幅と低抵抗幅の変化幅は約 4 倍となり、Li-ドープ ZnO 薄膜を抵抗変化層に用いた透明 ReRAM によって、抵抗変化幅の大幅な増加を実現できた。

【まとめ】Li-ドープ ZnO 薄膜を抵抗変化層に用いた透明 ReRAM は、I-V ヒステリシス特性やパルス電圧を用いた各種特性から、ZnO 透明 ReRAM と同様に、ReRAM として正常な動作を実現できた。また、Li-ドープ ZnO 薄膜を抵抗変化層に用いた透明 ReRAM では、I-V ヒステリシス特性から、ZnO 透明 ReRAM より、大きく抵抗変化をすることを実現できた。

【参考文献】

- 1) T.Minami, "New n-Type Transparent Conducting Oxides", MRS Bulletin, Volume 25, No.8, Aug.2000
- 2) 木村 京介,他, 第 84 回 応用物理学会秋季学術講演会, 23p-A307-4, (2023)

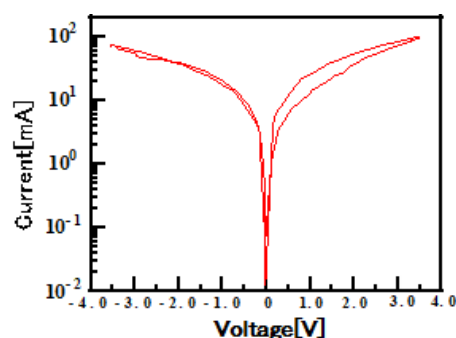


Fig.1 I-V characteristics of ZnO transparent ReRAM

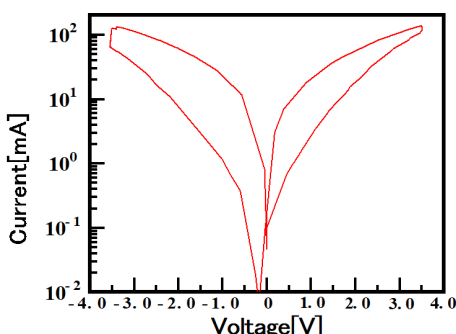


Fig.2 I-V characteristics of Li-doped ZnO transparent ReRAM

単結晶 hBN 上に作製したマイクロ狭窄 VO₂ 素子 における局所的な電流誘起抵抗スイッチ

Local current induced resistive switching in micro-constriction VO₂ on hBN single crystal.

阪大産研¹、東京工科大学²、物質・材料機構³、[○](M2) 富田雄揮¹、中弘周²、若山裕³、
渡邊賢治³、谷口尚³、李好博¹、服部梓¹、田中秀和¹

Osaka Univ.¹, Tokyo University of Technology², NIMS³, [○]Yuki Tomita¹, Shu Nakaharai²,
Yutaka Wakayama³, Kenji Watanabe³, Takashi Taniguchi³, Haobo Li¹, Azusa N. Hattori¹,
Hidekazu Tanaka¹

E-mail : yuki.tomita051677@sanken.osaka-u.ac.jp

二酸化バナジウム(VO₂)は室温近傍で絶縁体-金属相転移に伴う数桁の抵抗変化を示し、スイッチ素子等の展開が期待されている。これまで我々は、フレキシブルデバイス応用が期待される2次元層状材料の六方晶窒化ホウ素(hBN)の単結晶上で界面格子ミスマッチに制限されず高品質 VO₂ 薄膜の成長が可能であり、その絶縁体-金属を発現するドメインはサブマイクロサイズであることを報告してきた[1]。化学気相成長法(CVD 法)で成長させた大面積 hBN [2]上の VO₂ 薄膜でもこの特性は観察され得るため、VO₂ ドメイン一つ一つを電流誘起によって抵抗スイッチさせることができれば、多段階的なスイッチ特性を持つフレキシブル機能性酸化物薄膜の作成が可能となる。本研究ではマイクロスケールの狭窄構造を有する VO₂ を hBN 単結晶上に形成し、電流による局所的なドメインスイッチの制御を試みた。

SiO₂/Si(001)基板上へ転写した単結晶 hBN フレーク上に、膜厚 60 nm の VO₂ をパルスレーザ推積法により成膜し、フォトリソグラフィにより位置選択的に2端子 Pt/Cr 電極を取り付けた。6 μm の電極間に狭窄構造を有する VO₂ デバイス(Fig.1(a), (b))を狭窄幅を変えて作製し、基板温度 51 °Cで電流-電圧(*I-V*)特性測定を行った(Fig.1(c))。その結果、狭窄幅が狭くなると微小な抵抗小スイッチを低電圧で観測し、狭窄幅が VO₂ ドメインサイズに比べて非常に大きくなると小スイッチを起こしにくくなることがわかった。これは狭窄部分に、ごく少数の VO₂ ドメインを閉じ込めた高抵抗領域が形成され、部分的にジュール加熱を誘発した結果であると考えられ、狭窄構造を制御することで多段階スイッチを可能にすることを示唆している。

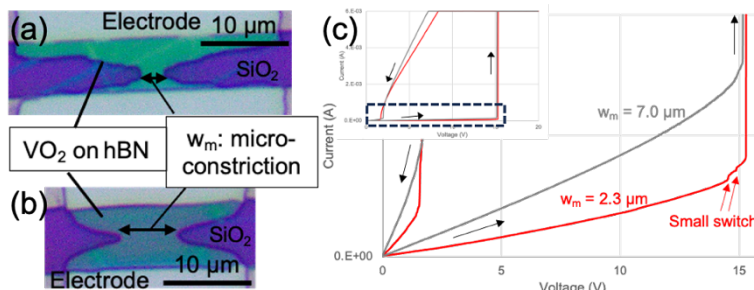


Fig.1: Optical microscope images of the micro-constriction VO₂ on hBN devices. ((a) $w_m = 2.3 \mu\text{m}$, (b) $w_m = 7.0 \mu\text{m}$) (c) *I-V* curves of both devices. (red: $w_m = 2.3 \mu\text{m}$, gray: $w_m = 7.0 \mu\text{m}$.)

参考文献 [1] Genchi, S. *Sci. Rep.* **2019**, 9, 2857 [2] Ago, H. *Nature Electronics* **2023**, 6, 126

CeRAM に向けたミスト CVD による炭素ドーブ HfO_x 薄膜のモット転位スイッチング

Mott transition switching of carbon-doped HfO_x thin films by mist CVD for CeRAM applications.

京都工芸繊維大学¹, Symetrix², [○](D3)吾妻 正道^{1,2}, (M2)池田 守¹, (M1)宮本 翼¹,
西中 浩之¹

Kyoto Institute of Technology¹, Symetrix Corporation², [○]Masamichi Azuma^{1,2}, Mamoru Ikeda¹,
Tsubasa Miyamoto¹, Hiroyuki Nishinaka¹
E-mail: d2822001@edu.kit.ac.jp

1. はじめに

遷移金属酸化物薄膜に炭素をドーブすることでバンド構造が変化してバンドギャップが大きく減少する。これにより、電氣的にモット転移による金属-絶縁体の非極性スイッチング現象が可能となる。この現象を利用した抵抗変化メモリとして、強相関電子ランダムアクセスメモリ (CeRAM) が提案されている[1]。CeRAM は電子の状態密度の変化による相互作用を利用することから、高速、低消費電力、広範な動作温度で、数 nm のプロセスノードでの超高集積混載メモリを実現することが期待されている。本研究では、大気圧下で成膜が可能なミスト CVD 法[2]を用いて炭素をドーブした HfO_x 薄膜を作成し、CeRAM 素子の動作を確認したので報告する。

2. 実験

Pt/Ti の電極をイオンビーム蒸着で SiO₂/Si 基板上に形成し、ファインチャネル方式のミスト CVD 法により炭素ドーブした HfO_x 薄膜を最大温度 400°C の低温プロセスで成膜した。HfO_x 膜は 20 nm 厚で、AFM 観察による表面の RMS 粗さは 1.1 nm と平坦である。また CVD の原料は Tetrakis(acetylacetonate)hafnium(IV)で溶媒は Methanol を用いている。上部電極は Pt 薄膜をスパッタで形成した。なお SiO₂ をスペーサとして直径 16 μm の素子を形成している。断面の構造を図 1 の中に示す。

3. 結果と考察

図 1 の XRD データによると炭素をドーブした HfO_x 薄膜は微結晶と考えられる。図 2 (a)(b) は室温および 160°C での炭素をドーブした HfO_x 薄膜による素子の I-V 特性で非極性スイッチング曲線であり、温度依存性がない事を示している。本研究では炭素をドーブした HfO_x 薄膜をミスト CVD 法により形成し、極性に依

存しない高抵抗から低抵抗へのスイッチングを観察した。またスイッチング特性は 160°C の高温でも室温と変わらず、先行報告では 1.5 K での動作も確認されていることから CeRAM の幅広い温度での応用の可能性を示している。
[謝辞] 多くの助言を頂いたコロラド大学名誉教授の C. A. Paz de Araujo 博士に感謝します。

参考文献

[1] C. A. Paz de Araujo et al., APL Mater. 10, 040904 (2022)
[2] D. Tahara, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 58, pp. SLLB10(2019)

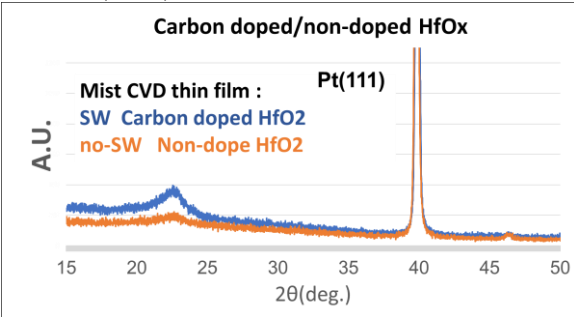


Fig. 1. HfO_x の XRD 2θ-ω 結果

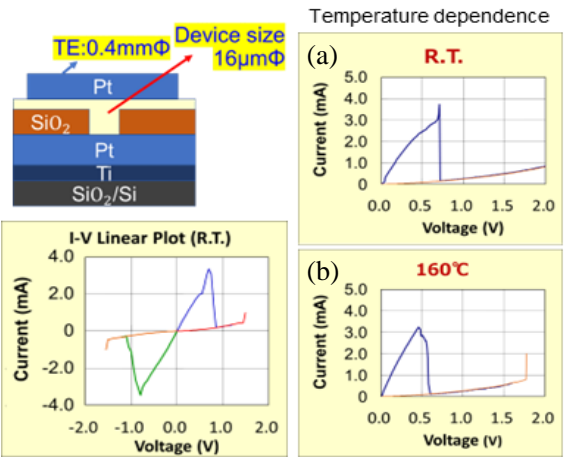


Fig. 2. 試料の断面構造図、および炭素をドーブした HfO_x の I-V 特性

ナノギャップ IGZO 水素ガスセンサー Nanogap IGZO hydrogen gas sensor

矢澤卓¹, 井手啓介^{1,2}, 伊澤誠一郎¹, 神谷利夫^{1,2}, 真島豊¹

Taku Yazawa¹, Keisuke Ide², Seiichiro Izawa¹, Toshio Kamiya², Yutaka Majima¹

¹東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所

²東京工業大学 国際先駆研究機構 元素戦略 MDX 研究センター

¹Laboratory for Materials and Structures, Institute of Innovative Research,
Tokyo Institute of Technology

²International Research Frontiers Initiative, MDX Research Center for Element Strategy,
Tokyo Institute of Technology

E-mail: yazawa.t.ac@m.titech.ac.jp

近年、半導体ガスセンサーのセンシング材料として、In、Ga、Zn からなる n 型の酸化物半導体である a-IGZO が注目を集めている^[1]。a-IGZO は、柔軟性に優れ、室温近傍での低温成膜、低消費電力などといった特徴がある^[2]。一般に、酸化物半導体を用いたガスセンサーは、広いガス濃度検知範囲を有し、高感度、長期間動作が可能であるが、室温での動作が困難であり、ガスセンシング時の回復速度が遅いという課題がある。著者の一部はこれまでに抵抗変化型酸化物半導体ガスセンサーのギャップ長をナノギャップ化すると、ガスセンサー特性が向上することを報告してきた^[3]。本研究では、a-IGZO ナノギャップ水素ガスセンサーを作製し、優れた応答・回復特性を得たので報告する。

電子線リソグラフィ(EBL)により白金ナノギャップ電極を作製した。作製した Pt ギャップ電極のギャップ長は 50 nm と 1 μm 、電極幅は 50 μm である。RF スパッタリングにより、膜厚 30 nm の IGZO を白金ナノギャップ上に成膜した。ギャップ長が 50 nm と 1 μm における水素ガスセンシング特性をそれぞれ Fig. 1, Fig. 2 に示す (動作温度 300°C)。ギャップ長 50 nm のナノギャップガスセンサーは、1 μm ギャップ長と比較して、応答・回復時間が早く、感度が優れている。

本研究は、文科省 MDX プロジェクト D²MatE (JPMXP1122683430)の支援により行われた。

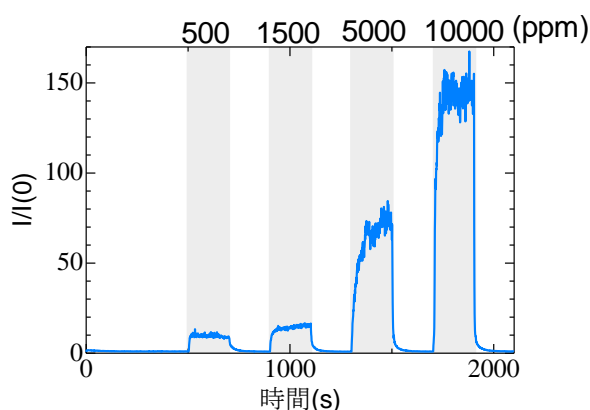


Fig. 1 Hydrogen sensing on 50 nm nanogap gas sensor.

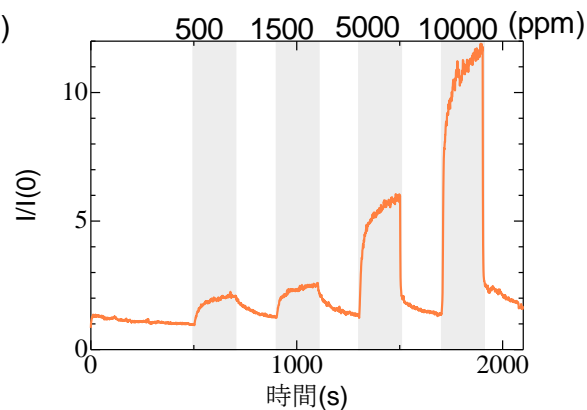


Fig. 2 Hydrogen sensing on 1 μm gap gas sensor.

[1] K. Ide, K. Nomura, H. Hiramatsu, T. Kamiya, H. Hosono, *J. Appl. Phys.*, 111, 073513 (2012).

[2] K. Ide, K. Nomura, H. Hosono, T. Kamiya, *Phys. Status Solidi A*, 216, 1800372 (2019).

[3] T. T. Phan, T. Tosa, Y. Majima, *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 342, 130098 (2021)

原子拡散を用いた p-n 接合 CuO ナノワイヤの作製とセンサ性能評価

Evaluation of CuO Nanowire Sensors with p-n Junctions Prepared by Atomic Migration

東北大学大学院工学研究科 ◯木村 由斉, 燈明 泰成

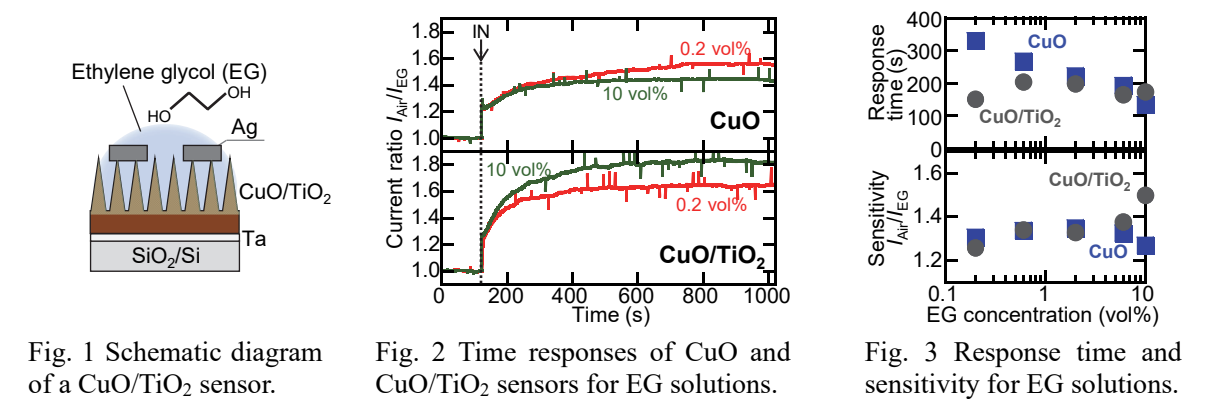
Graduate School of Engineering, Tohoku University, ◯Yoshinari Kimura and Hironori Tohmyoh

E-mail: yoshinari.kimura.a5@tohoku.ac.jp

酸化物半導体ナノ構造を用いた化学センサは、小型・集積化が容易、高感度・高速な分子検知が可能などの利点を持つ一方、実用化には検知分子選択性の改善が求められる。p-n 接合は酸化物半導体化学センサの性能向上に貢献するが、複数のプロセスを経て作製されることが一般的である[1]。他方、我々は原子拡散現象を利用して、加熱により簡単に CuO ナノワイヤを作製できることを報告した[2]。このプロセスでは初期に形成される酸化層が重要となるが、そこに酸化物半導体層を使用することで、p-n 接合とナノワイヤを実現できうる[3, 4]。そこで本研究では、原子拡散現象を用いて p-n 接合 CuO ナノワイヤを作製し、その溶液センサ性能を評価した。

図 1 に CuO/TiO₂ を有する CuO ナノワイヤのセンサ測定模式図を示す。熱酸化膜付きシリコン基板の上に Ta(密着層), Cu, TiO₂ をスパッタリングにより成膜した。その後、電気炉を用いて 400°C, 5 時間で加熱することによりナノワイヤを形成した。最後に Ag 電極を導電性ペーストにより塗布することにより、CuO センサと CuO/TiO₂ センサを作製した。センサ測定は測定温度 30°C にて、センサ表面に 100 μL のエチレングリコール(EG)溶液を滴下した際の、電流変化を測定した。

図 2 に 0.2, 10 vol%濃度の EG 溶液を滴下した際の、大気中(I_{Air})と溶液中(I_{EG})の電流比の時間応答を示す。CuO/TiO₂ の有無によらず、EG 溶液滴下後に電流は減少し、その後飽和した。EG 溶液による電流変化は、CuO センサでは 0.2 vol%濃度、CuO/TiO₂ センサでは 10 vol%濃度の方が大きかった。センサ性能の EG 濃度依存性を図 3 に示す。溶液滴下後、電流が飽和するまでに要した応答時間は、CuO センサでは EG 濃度増加により 330 秒から 134 秒に減少した一方、CuO/TiO₂ センサでは約 200 秒であり EG 濃度に依存しなかった。対照的にセンサ感度は CuO センサでは約 1.3 と EG 濃度によらず一定であり、CuO/TiO₂ センサでは EG 濃度に対して 1.2 から 1.5 に増加した。CuO ナノワイヤ形成時に TiO₂ を用いることで、EG 溶液に対するセンサ性能を変調することができた。これらのセンサ性能の違いを利用した溶液分子の識別や濃度同定について、当日報告する。



【謝辞】本研究が科学研究費補助金 22H01350, 23K13360 によったことを記し、敬意を表します。

【参考文献】 [1] M. Mathew, *et al.*, J. Mater. Sci., **56**, 9575 (2021). [2] Y. Kimura and H. Tohmyoh, *Scr. Mater.*, **210**, 114469 (2022). [3] Y. Kimura and H. Tohmyoh, *J. Appl. Phys.*, **133**, 114302 (2023). [4] Y. Kimura and H. Tohmyoh, *Langmuir*, **40**, 1079 (2024).

Van der Waals Interactions Between Non-polar Alkyl Chains and Polar Oxide Surfaces Prevent Catalyst Deactivation in Aldehyde Gas Sensing

Univ. Tokyo.¹, Kentaro Nakamura, Tsunaki Takahashi, Takuro Hosomi, Wataru Tanaka, and
○Takeshi Yanagida¹,
E-mail: yanagida@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

Catalysis-based electrical sensing of various volatile organic compounds (VOCs) on metal oxide surfaces is a powerful method for electrical molecular discrimination. However, it suffers from catalyst deactivation caused by the poisoning of catalytic sites by residual analytes and/or catalyzed products on the surface during sensing operations. This study highlights the underestimated role of van der Waals interactions between hydrophobic aliphatic alkyl chains and hydrophilic ZnO surfaces in catalytic molecular sensing. These interactions significantly mitigate catalyst deactivation during the electrical sensing of aliphatic aldehydes on ZnO sensor surfaces. To achieve this, hydrophobic aliphatic phosphonic acids (octadecylphosphonic acid-ODPA) were immobilized on ZnO nanowire sensor surfaces. Electrical sensing measurements indicated that ODPA surface modification significantly reduced the recovery time of sensor responses to nonanal molecules by an order of magnitude without compromising sensitivity. Spectroscopic measurements revealed that nonanal molecules directly coordinated with surface Zn ions as oxidized carboxylates by penetrating *trans*-zigzag ODPA self-assembled monolayers (SAMs). Temperature-programmed measurements demonstrated a significant reduction in the desorption temperature of carboxylates as reaction products on ODPA-modified ZnO surfaces to below 150 °C, whereas the carboxylates on bare ZnO nanowires remained above 300 °C, indicating a significant decrease in catalyst deactivation. IR *p*-polarized multiple-angle incidence resolution spectroscopy using deuterated SAMs revealed changes in the conformation and orientation of alkyl chains within the SAMs caused by aldehyde adsorption. Density functional theory calculations revealed that accumulated van der Waals interactions between hydrophobic long aliphatic alkyl-chains and hydrophilic ZnO surfaces significantly contributed to adsorption molecular kinetics. Consequently, a model is proposed based on alkyl-chain-driven dynamic surface-covering behavior to destabilize catalytically oxidized product carboxylic acids on sensor surfaces.

6 薄膜・表面 | 一般セッション(口頭講演): 6.4 薄膜新材料

[16a-C31-1~10] 6.4 薄膜新材料

[16a-C31-1]

ユニバーサルな機械学習ポテンシャルを用いて作成されたシリコン系低誘電率絶縁膜の評価

○野武 晃¹、筒井 拓郎¹、守屋 剛¹、大井川 仁美¹、馮 磊¹、倪 澤遠²、加藤 大輝²、小川 智久²、松隈 正明²、樋口 恒²、久保 敦史²、大越 顕²、松山 洋平²、村上 博紀²、戸根川 大和² (1.東京エレクトロン(株)、2.東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ(株))

[16a-C31-2]

複合成膜により成膜された低屈折率SiO₂光学薄膜の多層化(3)

○(D)田島 直弥¹、室谷 裕志¹、松平 学幸² (1.東海大院工、2.(株)シンクロン)

[16a-C31-3]

耐熱性ITO透明導電膜を用いた色素増感太陽電池の作製

○野村 尚寛¹、大熊 豪¹、奥谷 昌之¹ (1.静岡大院工)

[16a-C31-4]

バナジウム酸化物蛍光体薄膜の電場による蛍光強度変化

○中島 智彦¹、北中 佑樹¹ (1.産総研)

[16a-C31-5]

 α 相のMnTe薄膜の光・熱物性評価

○桑原 正史¹、金 美賢²、森 竣祐²、双 逸²、須藤 祐司²、河島 整¹、津田 裕之³ (1.産総研、2.東北大、3.慶應大)

[16a-C31-6]

Cr添加によるMnTe薄膜の磁気特性変化

○金 美賢¹、双 逸²、中島 諒芽³、春本 高志³、安藤 大輔¹、齊藤 雄太¹、須藤 祐司^{1,2} (1.東北大工、2.東北大材料科学高等研、3.東工大材料)

[16a-C31-7]

Fe_{3-x}Ti_xO₄スピネルフェライト薄膜の高温スピントラスタグラス挙動

○山原 弘靖¹、Tang Siyi¹、Li Haining¹、Md Shamim Sarker¹、Ahamed E M K Ikbali¹、高 成柱¹、福島 鉄也²、関 宗俊¹、田畑 仁¹ (1.東大院工、2.産総研)

[16a-C31-8]

コバルトハニカム格子を含むイルメナイト型NaCo_{1/3}Sb_{2/3}O₃薄膜の合成

○李 好博¹、小林 俊介²、鍾 承超³、大江 耕介²、閻 偉濤⁴、王 維華⁴、服部 梓¹、高津 浩⁵、陰山 洋⁵、田中 秀和¹ (1.阪大産研、2.JFCC、3.立命館大、4.南開大学、5.京大)

[16a-C31-9]

VO₂/TiO₂(001)における格子歪の形成要因

○村岡 祐治¹、中本 歴²、岡崎 宏之³、脇田 高德¹、横谷 尚睦¹ (1.岡山大基礎研、2.岡山大院自然科学、3.量研)

[16a-C31-10]

高基板温度におけるスパッタ膜形成時の内部応力in-situ観測

○中川 茂樹¹、横澤 諒¹、飯田 大介¹、佐々木 康宣¹、高村 陽太¹、中光 豊²、神保 武人² (1.東工大工、
2.ULVAC)

ユニバーサルな機械学習ポテンシャルを用いて作成されたシリコン系低誘電率絶縁膜の評価

Evaluation of the silicon-based low-permittivity dielectric films using universal machine learning potential

東京エレクトロン株式会社¹, 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社²

野武 晃¹, 筒井 拓郎¹, 馮 磊¹, 守屋 剛¹, 大井川 仁美¹, 倪 澤遠², 加藤 大輝², 小川 智久², 松隈 正明², 樋口 恒², 久保 敦史², 大越 顕², 松山 洋平², 村上 博紀², 戸根川 大和²

Tokyo Electron Limited¹, Tokyo Electron Technology Solutions Limited²

Akira Notake¹, Takuro Tsutsui¹, Lei Feng¹, Tsuyoshi Moriya¹, Hitomi Oigawa¹, Zeyuan Ni², Taiki Kato², Tomohisa Ogawa², Masaaki Matsukuma², Hisashi Higuchi, Atsushi Kubo², Ken Okoshi², Yohei Matsuyama², Hiroki Murakami², Yamato Tonegawa²

E-mail: akira.notake@tel.com

半導体のプロセスルールの微細化に伴い、従来のシリコン酸化膜より電気特性や機械的強度の優れた絶縁膜が求められている。そのような絶縁膜をプロセス実験で網羅的に探索する場合、膨大なケミカルスペースからのプリカーサ探索や、成膜された極薄膜の解析などの課題を解決する必要があり難度が高い。一方、近年はコンピュータの性能の向上と機械学習の普及に伴い、材料探索に計算シミュレーションやデータ科学を用いるマテリアルズインフォマティクスが一般化してきた。そこで我々はユニバーサルな機械学習ポテンシャル(MLP)である PFP[1, 2]と第一原理計算を用いて、目標とすべきシリコン系低誘電率絶縁膜を探索することにした。MLPを用いた非晶質シリコン作成の報告[3]を参考に、非晶質シリコン、非晶質シリコン酸化膜並びに非晶質シリコン窒化膜などの代表的な膜の分子モデルを作成した。得られた非晶質の各分子モデルの原子間距離や結合角、誘電率を計算し、文献値と比較することで作成済み分子モデルの妥当性を検証した。誘電率の計算には第一原理計算プログラム VASP[4-6]を用いた。その後、社内のシリコン系絶縁膜の成膜実験データから密度と原子組成データを参照し、前述の方法で 40 原子程度の非晶質分子モデルを複数構築した。当該モデルの誘電率の計算値と実測値を比較したところ、一定の相関が得られたため($R^2=0.79$)、同様な作成手法を用いて窒素や酸素、炭素の各組成を振った複数のシリコン系分子モデルの作成と誘電率計算を進めている。詳細は当日報告したい。

[1] S. Takamoto, *et al.*, *Nat Commun* **13**, 2991 (2022). doi: 10.1038/s41467-022-30687-9

[2] Matlantis (<https://matlantis.com/>), software as a service style material discovery tool.

[3] V. L. Deringer *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 2879 (2018). doi: 10.1021/acs.jpclett.8b00902

[4] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994). doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953

[5] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996). doi: 10.1103/PhysRevB.54.11169

[6] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999). doi: 10.1103/PhysRevB.59.1758

複合成膜により成膜された低屈折率 SiO₂ 光学薄膜の多層化(3)

Multilayer with Low Refractive Index SiO₂ Optical Thin Films Deposited by Sputtering and Electron Beam Evaporation (3)

東海大院工¹, (株)シンクロン² ○(D)田島 直弥¹, 室谷 裕志¹, 松平 学幸²

Graduate School of Eng., Tokai Univ.¹ SHINCROn CO.LTD.²

Naoya Tajima¹, Hiroshi Murotani¹, Takayuki Matsudaira²

Email : murotani@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

1. 背景・目的

光学薄膜の屈折率を任意の値に制御することで、光学特性を向上することができる。屈折率を段階的に変化させることで、分光特性に不要なリップルを発生させないルゲートフィルタの設計が可能である。本研究室では、成膜時の圧力が大きく異なる EB (EB : Electron Beam) 蒸着法とスパッタリング法を同一真空容器内に設置して稼働させる複合成膜手法を開発し、SiO₂ 光学薄膜の低屈折化に成功している¹⁾。複合成膜手法では膜の構造を低充填密度にすることで低屈折率化を実現している。この装置は異なる成膜手法を組み合わせることで光学多層膜の作製が可能である。低屈折率層に複合成膜手法、高屈折率層にスパッタリング法を用いて SiO₂ 光学薄膜を合成石英基板上へ成膜することで、基板と同一材料のみで構成された光学多層膜 (Monomaterial multi-coating: MMC) の作製に成功している²⁾。膜の屈折率を充填密度によって制御し、ルゲートフィルタを作製する場合、充填密度の異なる光学薄膜の積層が必要になる。低充填密度層への積層では、膜の界面で混合層が形成され積層界面の屈折率が変化することや下地の粗さが転写されることによる光散乱等の光学特性に影響を与える懸念がある。本研究では、複合成膜手法により低充填密度膜を積層した時の光学特性への影響を確認することを目的とした。

2. 実験方法

本実験では成膜用基板に合成石英ガラスを用いた。複合成膜は DC (DC : Direct current) パルススパッタリング法と EB 蒸着法を稼働させて成膜した。成膜材料は、蒸着材料に SiO₂ (Merck 社製)、スパッタリングターゲットに Si (純度 4N, USTRON 社製) を使用した。Table 1 に成膜条件を示す。屈折率 (充填密度) の異なる 2 層の SiO₂ 光学多層薄膜を作製した。この光学多層膜は紫外光から可視光領域で反射率が 1.0% 以下となる膜構成とした。つまり基板と同一の薄膜材料のみで構成された紫外可視反射防止膜を作製した。基板の片面にのみ成膜を行った。成膜した SiO₂ 光学多層膜の分光透過スペクトルは紫外可視近赤外分光光度計 (JASCO : V-670) で測定した。分光透過スペクトルか逆シミュレーション

を行い、成膜面の分光反射スペクトルを算出した。

3. 結果・考察

成膜された SiO₂ 光学多層膜の分光透過スペクトルを Fig.1(a) に、逆シミュレーションで算出した分光反射スペクトルを Fig.1(b) に示す。Fig.1(b) より波長 250nm~700nm の領域において、設計値通り反射率 1.0% 以下を示した。つまり基板と同一材料のみで構成された紫外可視反射防止膜の作製に成功した。この結果から、複合成膜手法において、低充填密度層の積層に対する光学特性への影響が小さいことが確認できた。

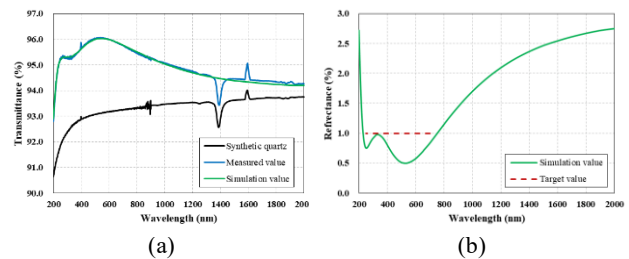


Fig.1 SiO₂ monomaterial multi-coating optical property. (a) Transmittance spectra. (b) Reflectance spectra.

結論

複合成膜手法では低充填密度層の積層時に懸念された光学特性への影響は、逆シミュレーション上大きな影響はなく、基板と同一材料のみで構成された紫外可視反射防止膜の作製が可能である。

謝辞

測定に協力して頂いた東海大学研究推進部技術共同管理室の森川氏、小田氏に感謝致します。

参考文献

1) 田島 直弥, 室谷 裕志, 松平 学幸: 複合成膜により成膜された低屈折率 SiO₂ 光学薄膜(3), 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集(2023).
2) 田島 直弥, 松平 学幸, 室谷 裕志: 複合成膜により成膜された低屈折率 SiO₂ 光学薄膜の多層化(2), 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集(2021).

Table 1 Deposition conditions.

	Refractive Index	Physical thickness	Substrate Temperature	Degree of vacuum	Sputtering area			EB area
					Inlet gas	Target	Power	Evaporation material
1st layer	1.37	60 nm	100 °C	1.7×10 ⁻¹ Pa	Ar: 180 sccm O ₂ : 50 sccm	Si	2000 W	SiO ₂
2nd layer	1.25	68 nm		9.0×10 ⁻¹ Pa	Ar: 1000 sccm O ₂ : 50 sccm		1000 W	

耐熱性 ITO 透明導電膜を用いた色素増感太陽電池の作製

DSSC with heat-resistant ITO transparent conducting films

静岡大院工 ○野村 尚寛・大熊 豪・奥谷 昌之

Shizuoka Univ., ○Naohiro Nomura, Go Okuma, Masayuki Okuya

E-mail: tcmokuy@shizuoka.ac.jp

1. 緒言

ITO 膜は透明導電膜として電気・光学特性に優れるが、これを色素増感太陽電池(DSSC)へ応用する際、大気中で 500°C の熱処理を要求される。しかし、この熱処理において、膜の電気特性が大幅に劣化することが報告されている¹⁾。このため、DSSC の透明導電膜には、耐熱性の高い FTO 膜が一般に利用されている。本研究では、ITO 膜の表面を FTO 膜でコーティングした二層構造の耐熱性透明導電膜を作製し、これを DSSC へ利用して特性の向上を試みた。

2. 実験手順

$\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を $[\text{Sn}]/[\text{Sn}+\text{In}]=0.08$ (モル比) の割合でエタノールに溶解し、ITO 原料溶液を調製した。さらに、di-*n*-butyltindecacetate (DBTDA) と NH_4F を $[\text{NH}_4\text{F}]/[\text{DBTDA}]=1.6$ (モル比) でエタノールに溶解し、FTO 原料溶液を調製した²⁾。

次に、スプレー熱分解(SPD)法により、ITO 原料溶液をガラス基板上に基板温度 450°C で噴霧し、膜厚 850 nm の ITO 膜を作製した。さらに、FTO 溶液を同法で ITO 膜上に噴霧し、FTO/ITO 二層構造の耐熱性透明導電膜を作製した。この際、FTO 原料溶液の噴霧回数を変化させ、FTO の膜厚を制御した。

作製した透明導電膜上に、 TiO_2 ゴル(STS-02)と TiO_2 微粒子(P25)の混合溶液を低温 SPD 法により堆積後、大気中 500°C で 1 時間焼成して多孔質 TiO_2 層を作製した。さらに、この膜に N719 色素を吸着させて作用極を完成した。最後に、白金対電極と作用極を重ね合わせ、電極間に I^-/I_3^- 電解液を注入してセルを組み立てた。電池特性の評価は、擬似太陽光(AM-1.5, 100 mW/cm^2)照射下で行った³⁾。

3. 結果と考察

3.1 透明導電膜の耐熱性評価

Figure 1 に ITO 単層膜と FTO/ITO 積層膜の表面 SEM 像を示す。ITO 単層膜(a)では、粒径が 100 nm 程度の凹凸のある表面形態が観察された。一方、膜(a)に FTO 層を 0.1 μm 積層させた膜(b)では、ITO 粒子とともに粒径 10 nm 程度の FTO 粒子が観察された。さらに、FTO 層を 0.4 μm に厚膜化させた膜(c)では、FTO 層が ITO 表面を完全に覆い、平滑な表面形態が観察された。

次に、ITO 単層膜(a)と各 FTO/ITO 積層膜(b)、および(c)を大気中 500°C で 1 時間アニールし、耐熱性を比較した。単層膜(a)において、アニールにより抵抗率が $1.57 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ から $5.52 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ に上昇した。一方、コーティング膜(b)、および(c)において、アニール後にそれぞれ $2.98 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、および $2.27 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ への上昇に留まった。本研究において、ITO 膜表面を FTO 膜で完全にコーティングすることで、アニール時の ITO と大気中の酸素との反応を抑制し、電気特性の劣化を抑制することができた。

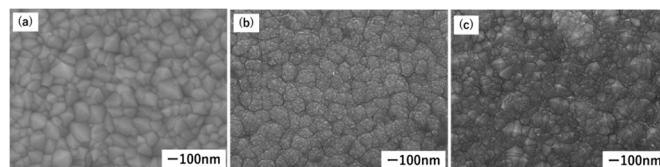


Figure 1 Surface morphology of transparent conductive films prepared by SPD technique; (a) ITO monolayer, (b) FTO (0.1) / ITO double layer, and (c) FTO (0.4) / ITO double layer. The brackets show the thickness of the FTO coating layer (μm).

3.2 DSSC の特性

Table 1 に各透明導電膜を利用した DSSC の電池特性を示す。ITO 単層透明導電膜を利用したセルと比較し、FTO (0.1)/ITO を利用して作製したセルにおいて、短絡電流密度(J_{sc})が最大 $15.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ を示し、変換効率(η)が 7.7%に達した。一方、FTO (0.4)/ITO を利用して作製したセルにおいて、FTO 単層透明導電膜を利用したセルと同程度の特性を示した。これは、FTO の厚膜化により、積層膜における電荷輸送が ITO 層から FTO 層へと変化したと考える。以上より、FTO 膜のコーティングにより、ITO 膜の耐熱性を向上させるとともに、ITO の特性を生かした DSSC の作製に成功した。

Table 1 Photovoltaic parameters of DSSCs fabricated with various transparent conductive oxide (TCO) layer. The brackets show the thickness of the FTO coating layer (μm).

TCO layer	ITO	FTO	FTO (0.1) / ITO	FTO (0.4) / ITO
$J_{\text{sc}} (\text{mA}/\text{cm}^2)$	11.7	11.7	15.5	11.7
$V_{\text{oc}} (\text{V})$	0.69	0.71	0.71	0.73
FF	0.61	0.73	0.70	0.76
$\eta (\%)$	4.9	6.1	7.7	6.5

4. まとめ

本研究では、ITO 透明導電膜の表面を FTO 膜でコーティングし、ITO 膜の耐熱性の改善を試みた。この結果、ITO 膜と空気との遮断により、ITO 膜の耐熱性が向上した。さらに、この透明導電膜を DSSC へ応用することで、ITO 膜の優れた電気特性を利用した電池を作製することができた。今後、各層の最適化により、DSSC の特性の最適化を検討していく。

参考文献

- 1) 上永裕太 他, 日本金属学会誌, 第 71 巻, 第 9 号 (2007).
- 2) M. Okuya et al., Electrochemistry, 76, 132-135 (2008).
- 3) Okuya et al., J. Am. Ceram. Soc., 101, 5071-5079 (2018).

バナジウム酸化物蛍光体薄膜の電場による蛍光強度変化

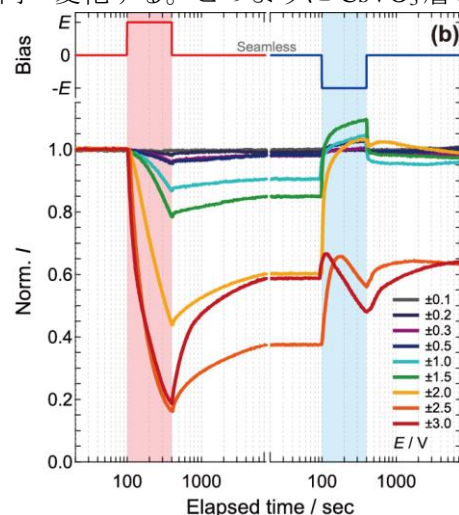
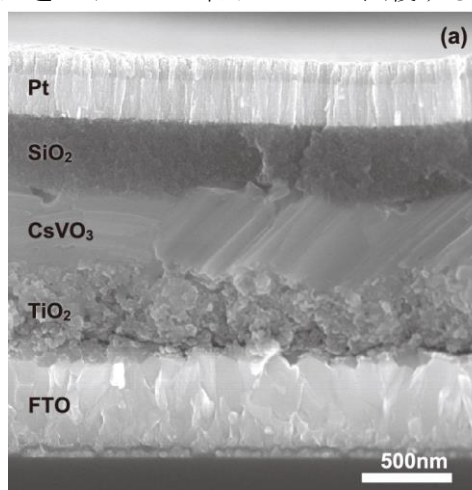
Electric field induced luminescence intensity variation of vanadium oxide phosphors

産総研 ○中島 智彦, 北中 佑樹

AIST, °Tomohiko Nakajima, Yuuki Kitanaka

E-mail: t-nakajima@aist.go.jp

バナジウム酸化物蛍光体は V^{5+} によって形成される VO_4^{3-} 四面体内部の酸素 2p 軌道から空の 3d 軌道への電子遷移に伴って発光する。特定の色中心イオンを導入せずとも母体となるバナジウム酸化物そのものが発光し、多くの材料で高い蛍光内部量子効率を示すものが報告されている。なかでも $CsVO_3$ は 345nm の励起光下で強い白色発光を示し、その内部量子効率は 95.8% に達することが知られている^{1,2}。本蛍光体の結晶化は比較的低温で進行し、室温でフレキシブルフィルム上に直接製膜ができる手法の開発も行われている。バナジウム酸化物の蛍光は VO_4^{3-} 四面体の存在、またその結晶構造内での配置の仕方が蛍光の内部量子効率に大きく影響する。一方で化学的なドーピングによってバナジウム 3d 軌道へ d 電子を導入するとバナジウムへの酸素イオン配位は四面体からピラミッド構造、あるいは八面体配位への変化する。そのため、バナジウムイオンへの d 電子導入に関わる外場印加が VO_4^{3-} 四面体構造の維持に対して何らかの影響が与えられるのであれば蛍光強度に変化をもたらせるものと考えた。例えば電場によって、それを制御できるようになれば静電場イメージングなどの新規イメージングセンサへ繋げることも期待できる。そこで本研究では $CsVO_3$ 薄膜の蛍光に対し、静電場印加が与える影響を検討した。下部電極としての FTO 基板上へポーラス TiO_2 層を形成し、 $CsVO_3$ 層、 SiO_2 層を積層させた後、上部電極 Pt 層を形成し、静電場印加を行ったところ蛍光強度が大きく減少することを見出した(図 1)。この蛍光強度の減少は逆バイアスの印加によって回復する方向へ変化する。このように $CsVO_3$ 層を中心に非対称な構造



造とすることによって電場印加による可逆な蛍光強度変化を得ることに成功した。講演では蛍光変化の詳細や膜構造との相関について議論する。

図 1 (a)作製した $CsVO_3$ 積層膜の断面, (b)電場印加に対する蛍光強度変化

- 1) T. Nakajima et al., *Nat. Mater.* 2008, **7** 735.
- 2) T. Nakajima et al., *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 10748.

α 相の MnTe 薄膜の光・熱物性評価

Optical and Thermal Evaluation of α -phase MnTe Thin Film

産総研¹, 東北大², 慶應大³ ○桑原正史¹, 金美賢², 森竣祐², 双逸², 須藤祐司², 河島整¹,
津田裕之³

AIST¹, Tohoku Univ.², Keio Univ.³ ○Masashi Kuwahara¹, Mihyeon Kim², Shunsuke Mori²,
Yi Shuang², Yuji Sutou², Hitoshi Kawashima¹, and Hiroyuki Tsuda³

E-mail: kuwaco-kuwahara@aist.go.jp

我々は、スイッチ動作を相変化材料で担う光通信用スイッチ素子の開発を行なっている。相変化材料の2つの相の光学特性の違いを利用してオンオフ動作をさせ、また相の維持に一切のエネルギーを必要としないことから、超低消費エネルギーという特徴を有している。これまでは、光記録材料として実用化された $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) を用いて、開発¹⁾を進めてきたが、通信波長帯の $1.55\ \mu\text{m}$ で GST の吸収が大きく、位相制御型の光路切り替えスイッチ素子には不向きであった。そこで、東北大の須藤教授らによって電気メモリー材料として報告された MnTe に注目し、スイッチ素子に応用すべく、成膜や光・熱特性に関して研究を開始した。光スイッチ素子の動作評価は、まずシミュレーションで行うため、そのパラメーターとして光・熱特性の値は必須となるが、それらを測定するためには、測定に適した薄膜が必要である。

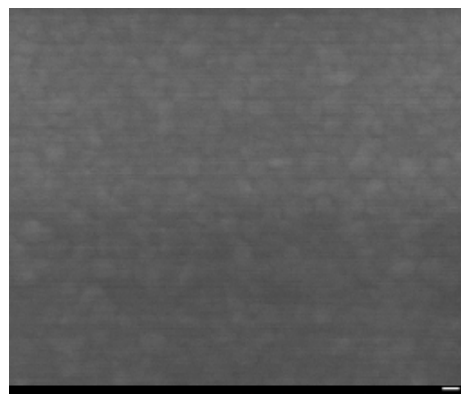


Fig.1. SEM image of α -MnTe

MnTe は室温アズデポで β 相、高温で α 相に転移するが、 α 相になる際、大きな体積収縮 (20-30%の収縮) が生じるため、前回報告した α 相の MnTe は、膜中に空間が生じていた。光学定数は、有効媒質近似で解析は可能であるが、熱物性評価 (熱拡散率) には、均一な膜が必要であった。そのため、我々が保有するスパッタ装置に加熱機構を取り付け、基板を加熱しながらスパッタを行い、空間が存在しない均一な α 相の MnTe 膜を作製を試みた。

MnTe (組成比は 1 : 1) のターゲットを用いて、RF-マグネトロンスパッタ装置で成膜を行った。基板を 450°C とし、均一な α 相の MnTe 膜が得られた。電子顕微鏡で上面から観測した像を図 1 に載せる。 α 相の光学特性は、分光エリプソメトリー、熱拡散率はポンプ-プローブ法で測定した。当日は、膜作製方法、前回との膜構造比較、光・熱特性に関して述べる予定である。

本研究成果は、国立研究開発法人情報通信研究機構の委託研究 (JPJ012368C03701) により得られた。熱拡散率測定には、産総研の八木貴志研究グループ長にご尽力いただきました。

[参考文献] shuang.yi.e3@tohoku.ac.jp

1) “Current-driven phase-change optical gate switch using indium-tin-oxide heater”, Kato *et al.* Appl. Phys. Exp. **10** (2017) 072201.

Cr 添加による MnTe 薄膜の磁気特性変化

Changes in magnetic property of Cr-incorporated MnTe film

○金美賢¹, 双逸², 中島諒芽³, 春本高志³, 安藤大輔¹, 齊藤雄太¹, 須藤祐司^{1,2}

○M. Kim¹, Y. Shuang², R. Nakajima³, T. Harumoto³, D. Ando¹, Y. Saito¹, and Y. Sutou^{1,2}

東北大工¹, 東北大学材料科学高等研究所² 東工大材料³

Sch. of Eng., Tohoku Univ.¹, WPI-AIMR, Tohoku Univ.², Dept. of MSE, Tokyo Inst. of Technology³

E-mail: kim.mihyeon.d2@tohoku.ac.jp

遷移金属を含むカルコゲナイドは、そのユニークな電気的特性のみならず、多彩な磁性を示し、新機能デバイスへの応用が期待されている。本研究で注目するマンガテルライド (MnTe) は、室温安定相として NiAs 型構造 (α -MnTe) を有し、高温安定相としてウルツ鉱型構造 (β -MnTe) を示す多形体であり、いずれも p 型半導体である。我々の研究グループは、室温 RF スパッタリング法により高抵抗の β -MnTe 薄膜が得られ、それを加熱することで低抵抗の α -MnTe へ多形変化 (450 °C 付近) を示すことを見出した^[1]。さらに、この多形変化による電気抵抗変化は 3 桁以上であり、それら二つの抵抗状態を用いて情報を記録する相変化メモリへの応用も可能であることを実証した^[2]。一方で、マンガテルライドの磁気特性については、 α -MnTe は反強磁性体として知られており^[3]、最近では β -MnTe の反強磁性の可能性も示唆されている^[4]。

極最近、我々研究グループは、クロム (Cr) を添加した MnTe において、二元系 MnTe とは異なる β - α 相間の多形変化挙動を示すことを見出している^[5]。特に、ある組成域の Cr-Mn-Te においては、温度上昇により、同じ結晶構造を維持したまま、2 桁以上の電気抵抗変化を示すという特異な挙動を示すこともわかっている。しかし、これら抵抗変化現象と磁気特性の関係については未知である。 α -MnTe に Cr をドーピングすると、磁気特性が反強磁性から強磁性に変化すると知られている一方で^[6]、 β -Cr-Mn-Te についての磁気特性はまだ報告されていない。本研究では、Cr 添加による MnTe の磁気特性変化に注目し、RF マグネトロンスパッタリング法により Cr-Mn-Te 三元系薄膜の成膜、室温から 500 °C までの結晶構造や電気特性変化の測定、そして VSM による磁気特性の変化について調査した。当日は、Cr-Mn-Te 膜の室温における強磁性化など、多形変化に伴う磁気特性変化について議論する。

(謝辞) 本研究成果の一部は、科研費 (21H05009) により得られたものである。

[1] S. Mori, *et. al*, *Mater Trans* 2018, **59**, 1506. [2] S. Mori, *et. al*, *Nat Commun* 2020, **11**, 85.

[3] D. Kriegner, *et. al*, *Nat Commun* 2016, **7**, 11623. [4] R. Nakajima, *et. al*, *Proc. of the 34th Symposium on Phase Change Oriented Science*, p14, Nov., 2023, Shizuoka.

[5] M. Kim, *et. al*, 2022 Materials Research Society Fall meeting & Exhibit, Nov., 2022, Boston.

[6] Y. B. Li, *et. al*, *Phys Rev B* 2005, **72**, 193308.

Fe_{3-x}Ti_xO₄スピネルフェライト薄膜の高温スピングラス挙動

High-temperature spin cluster glass behaviors in Fe_{3-x}Ti_xO₄ spinel ferrite thin films

東大院工¹, 産総研², 山原 弘靖¹, Tang Siyi¹, Li Haining¹, Md Shamim Sarker¹, Ahamed E M K

Ikball¹, 高 成柱¹, 福島 鉄也², 関 宗俊¹, 田畑 仁¹

Univ. of Tokyo¹, AIST², Hiroyasu Yamahara¹, Tang Siyi¹, Li Haining¹, Md Shamim Sarker¹, Ahamed

E M K Ikball¹, Sonju Kou¹, Tetsuya Fukushima², Munetoshi Seki¹, H. Tabata¹

E-mail: yamahara@bioxide.t.u-tokyo.ac.jp

スピングラスは磁気相互作用のランダムネスとフラストレーションによって一般には数 10 K 以下の低温でスピン凍結挙動を示す物質である。自由エネルギーの多谷ポテンシャル構造により、光誘起磁性¹やエージングメモリ効果²、リザーバーコンピューティングに向けた短期記憶性能³など、特徴的な磁気特性を示すことが知られている。スピングラスのデバイス応用においてスピン凍結温度の高温化が課題となっており、発表者らはフェリ磁性鉄酸化物に磁気異方性を有するイオンを置換した高温スピングラスを開発している。フェリ磁性体 Fe₃O₄ ($T_N \sim 860$ K) に Ti⁴⁺を置換した Fe_{2.2}Ti_{0.8}O₄ は磁気異方性を有する Fe²⁺の存在によりスピン凍結温度 $T_g \sim 250$ K のスピングラス挙動を示すことを報告してきた⁴。一方、近年の第一原理計算により、より低濃度の Ti 置換によって高温のスピングラス挙動が実現されることが理論予測されている。本研究では室温スピングラス($T_g > 300$ K)の実現を目的とし、理論予測に基づいて合成した Fe_{3-x}Ti_xO₄ 薄膜 ($x=0.4, 0.6$)の高温スピングラス挙動を報告する。

Fe_{3-x}Ti_xO₄ 薄膜はパルスレーザ堆積法により MgAl₂O₄ (001)基板上に成膜し、磁気特性を MPMS により評価した。Figure 1 (a,b)に Fe_{3-x}Ti_xO₄ 薄膜 ($x=0.4, 0.6$)の零磁場冷却-磁場中冷却過程 (ZFC-FC) の磁化温度依存性を示す。スピン凍結温度を示す ZFC-FC 分岐は $x=0.4, 0.6$ それぞれにおいて印加磁場 2000 Oe 以下で 300 K を超えるスピン凍結挙動を示唆している。各置換濃度・印加磁場に対するスピン凍結温度は Almeida-Thouless (A-T) line にまとめている (Figure 1(c))。

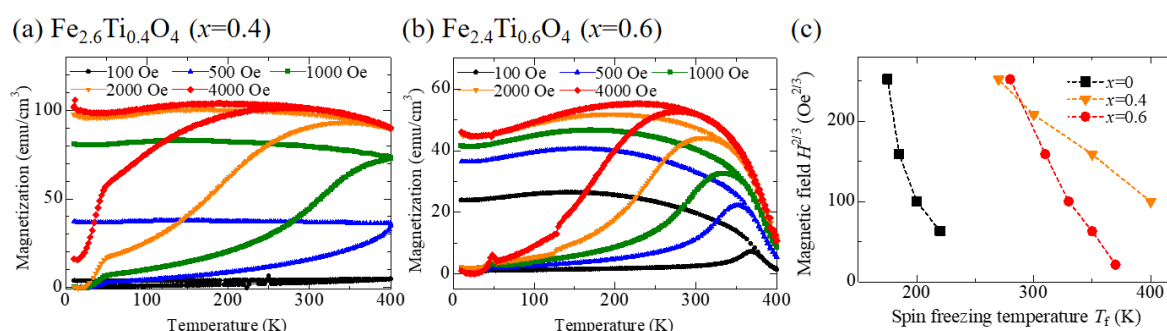


Figure 1. (a, b) Temperature dependence of magnetization measured in ZFC and FC processes under various magnetic fields. (c) A-T lines for Fe_{3-x}Ti_xO₄ thin films.

Acknowledgements: This work was supported by JST CREST Grant Number JPMJCR2202, AMED Grant Number JP22zf0127006, JSPS KAKENHI Grant Numbers JP20H05651, 22K18804, 23H04099, 23K03937, Institute for AI and Beyond for the University of Tokyo, Iketani Science and Technology Foundation, and Suzuken Memorial Foundation.

References: [1] M. Seki, A.K.M. A. Hossain, H. Tabata, T. Kawai, Solid State Commun., 133, 791 (2005). [2] H. Yamahara et al., J. Magn. Mag. Mat., **323**, 3143 (2011). [3] Z. Liao, H. Yamahara, K. Terao, K. Ma, M. Seki, H. Tabata, Sci. Rep. 13, 5260 (2023). [4] H. Yamahara, M. Seki, M. Adachi, M. Takahashi, H. Nasu, K. Horiba, H. Kumigashira, H. Tabata, J. Appl. Phys. 118, 063905 (2015).

コバルトハニカム格子を含むイルメナイト型 $\text{NaCo}_{1/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_3$ 薄膜の合成Synthesis of ilmenite $\text{NaCo}_{1/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_3$ thin film with cobalt honeycomb lattice

○Hao-Bo Li^a, Shunsuke Kobayashi^b, Chengchao Zhong^c, Kousuke Ooe^b, Weitao Yan^d, Wei-Hua Wang^d, Azusa N, Hattori^a, Hiroshi Takatsu^e, Hiroshi Kageyama^e, Hidekazu Tanaka^a

a: SANKEN, Osaka University, Ibaraki, Osaka, 567-0047 Japan

b: Nanostructures Research Laboratory, Japan Fine Ceramics Center, Nagoya, 456-8587 Japan

c: Ritsumeikan University, Kusatsu, 525-0058 Japan

d: Department of Electronic Science and Engineering, and Tianjin Key Laboratory of Photo-Electronic Thin Film Device and Technology, Nankai University, Tianjin 300071 China.

e: Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering Kyoto University, Kyoto, 615-8510 Japan.

強相関電子系化合物の中には、スピンや電荷や軌道などの複数の自由度が互いに強く競合して、高温超伝導や超巨大磁気抵抗などの様々な量子効果が誘起され、基礎研究と応用研究の両面で注目される機能性材料が多数知られている。特に二次元 Honeycomb 格子を持った遷移金属化合物 (Li_2IrO_3 , RuCl_3 , $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$) などは、遷移金属原子間の顕著なキタエフ相互作用により、キタエフ量子スピン液体状態が発生することで、次世代の量子コンピュータの実現に重要なマヨラナ粒子の創成には効果的な材料基盤と知られている^[1]。現時点、強相関電子系材料においてキタエフ量子液体とマヨラナ粒子を実現するためには、適切なスピン軌道相互作用を持つ観点から Co や Ni 酸化物が有望であるが^[2]、機構の解明およびデバイス展開を考慮した場合、更に薄膜化、新材料の探索を行う必要がある。

本研究では、コバルトをイルメナイト (ilmenite) 構造 NaSbO_3 に挿入し、 TiO_2 [101]基板上でエピタキシャル薄膜を作成し、X 線回折法と走査型透過電子顕微鏡 (STEM) による総合的に併せて、結晶構造と成分を評価した。その上で、第一原理計算を利用することで、挿入したコバルトが Honeycomb 構造になることを予測した。さらなる発展としてキタエフ量子スピン液体に向けて、材料の磁気特性についても調査した。基底状態はキュリー温度が 70 K の弱強磁性を発見した。新材料と応用物理学の観点からは、Honeycomb 構造を持った強相関酸化物の新材料の実現はキタエフ量子スピン液体についての研究に欠かせず、マヨラナ粒子の実現に向けたイノベーションの創出も期待される。

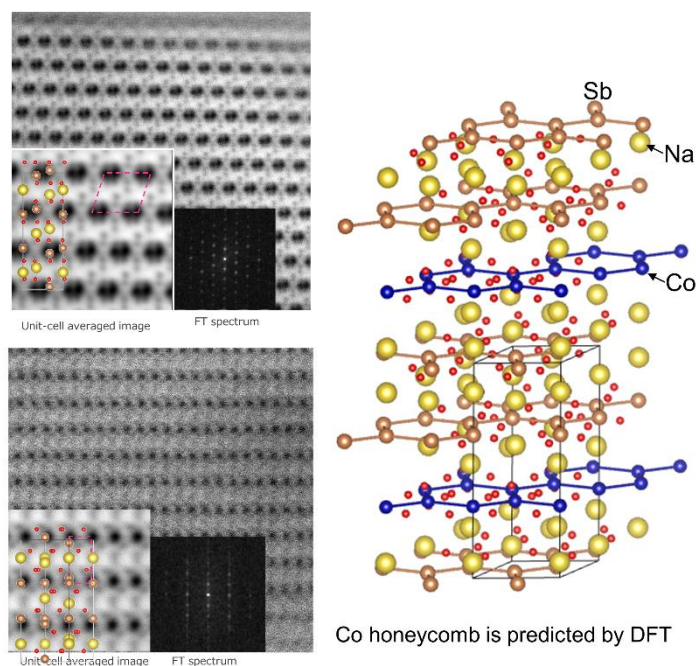


Figure 1. STEM observation of $\text{NaCo}_{1/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_3$ and DFT predicted structure with Co honeycomb layer.

References:

1. *Nature Reviews Physics* 1, 264–280 (2019).
2. *Phys. Rev. B* 97, 014408 (2018).

VO₂/TiO₂(001)における格子歪の形成要因Formation factor of the lattice strain in VO₂/TiO₂(001)岡山大基礎研¹, 岡山大院自然科学², 量研³○村岡 祐治¹, 中本 歴², 岡崎 宏之³, 脇田 高德¹, 横谷 尚睦¹Okayama Univ. RIIS¹, Okayama Univ. Grad. Sch. Nat. Sci. Technol.², QST³,○Yuji Muraoka¹, Reki Nakamoto², Hiroyuki Okazaki³, Takanori Wakita¹, Takayoshi Yokoya¹

E-mail: ymuraoka@cc.okayama-u.ac.jp

薄膜を格子定数の異なる基板の上に成長させると、膜と基板の界面では面内格子整合が生じ、膜の格子が歪む。近年、格子歪形成に影響を与える要因として、膜成長時における表面粒子の熱エネルギーの重要性が提案され[1]、その検証に興味をもたれている。パルスレーザー堆積(PLD)法には、成膜時のレーザーエネルギー密度により表面粒子の熱エネルギーを変えられる利点がある。そこで PLD 法を活用し VO₂/TiO₂(001)を作製する実験を考えた。VO₂は金属絶縁体転移を示す。VO₂/TiO₂(001)では格子歪の形成により転移温度が変化するため[2]、歪形成の因子を理解することは膜成長だけでなく物性制御の観点からも意義深い。本研究では、PLD 法による VO₂/TiO₂(001)の作製において、成膜時のレーザーエネルギー密度と膜の格子歪との関係を調べ、その結果より、格子歪の形成因子として熱エネルギーが重要であるかどうかを明らかにした。

PLD 法では KrF エキシマレーザーを用いた。実験ではレーザーのエネルギー密度を 0.88–1.70 J/m² で変化させた。成膜時の基板温度は 380 °C、膜厚は 10–15 nm である。VO₂/TiO₂(001)における格子歪の形成を逆格子マップ測定により評価した結果、低レーザーエネルギー密度で作製した膜では面内格子歪が緩和しているのに対し、高レーザーエネルギー密度の場合には面内格子は歪んでいた (Fig. 1)。この結果は、熱エネルギーの大きさによって格子歪形成の様子が変わることを意味しており、格子歪形成における熱エネルギーの重要性を支持している。発表では、得られた結果をエネルギー論の観点から説明する。

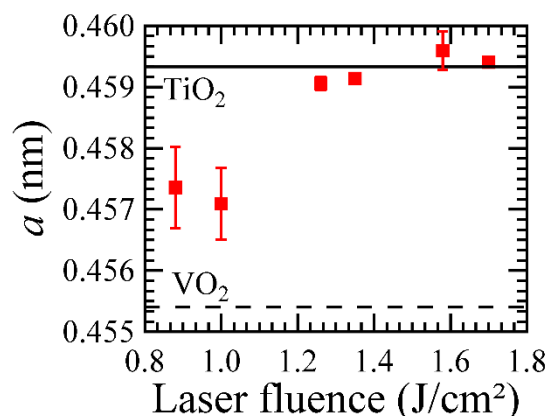


Fig. 1 *a*-axis length in VO₂/TiO₂(001) with respect to the laser energy density.

References

- [1] G. Liu *et al.*, J. Appl. Phys. **120**, 085302 (2016).
- [2] Y. Muraoka and Z. Hiroi, Appl. Phys. Lett. **80**, 583 (2002).

高基板温度におけるスパッタ膜形成時の内部応力 in-situ 観測

In-situ observation of internal stress during sputter-deposition of films on high temperature substrate

東工大¹, ULVAC², [○]中川 茂樹¹, 横澤 諒¹, 飯田 大介¹, 佐々木康宣¹,

高村 陽太¹, 中光 豊², 神保 武人²

Tokyo Tech¹, ULVAC², [○]Shigeki Nakagawa¹, Ryo Yokozawa¹, Daisuke Iida¹, Yasunobu Sasaki¹,

Yota Takamura¹, Yutaka Nakamitsu², Takehito Jinbo²

E-mail: nakagawa@ee.e.titech.ac.jp

電子デバイス作製において広範に用いられるスパッタ成膜は薄膜化の傾向が著しく、膜成長初期過程を考慮したプロセス開発が必要となる。薄膜形成時の膜内部応力は成長過程を反映して特徴的な変化をする。我々はスパッタ膜形成時の内部応力を極薄ガラス基板とレーザ変位計を用いて in-situ 観測し、膜成長初期段階の形成過程や相転移などを評価できることを示してきた¹⁾。図1に FeCo 膜を室温基板上に成膜した際の内部応力 σ と膜厚 t の積 $\sigma \cdot t$ と、同時に計測した膜の電気抵抗率 ρ と t の積 $\rho \cdot t$ の膜厚に対する変化を示す。2.5 nm 付近に現れる $\sigma \cdot t$ 積の大きな変曲点は島状構造から連続膜構造への遷移を表す。またステップ状の変化が 4.0 nm 付近に観測される。この変化は $\rho \cdot t$ 積でも同時に観測され、その前後の TEM 観測結果や X 線回折評価からアモルファス相から結晶相への相転移によるものと考えられる¹⁾。

従来の装置では実際の成膜プロセスで用いられる高基板温度下での in-situ 応力評価は困難であった。今回、基板加熱機構を組み込んだ in-situ 内部応力観測装置を新たに製作し、高基板温度における内部応力変化を観測できたので報告する。図2に対向ターゲット式スパッタ法で Ar ガス圧 0.5 Pa で異なる基板温度（室温と 300℃）で W を成膜した際の $\sigma \cdot t$ 積と膜厚 t の関係を示す。高基板温度の場合に基板ホルダ自体も変動するが、膜内部応力による基板の変位に比して小さいことを確認している。島状構造から連続膜形成への遷移点と考えられる膜厚は両基板温度で大きな違いはなく 4~5 nm 程度であった。一方、膜堆積時に発生する引張応力の大きさや、圧縮応力の膜厚に対する増加割合は基板温度で大きく異なるなど、基板温度による膜成長機構を反映したとみられる現象が観測される。当日は基板温度やプロセス条件の変更の詳細な影響について報告する。

【参考文献】 1) 中川, 林原, 中込, 小川, 高村, 信学技報, **119**(326), MRIS2019-45, 51-56, 2019.

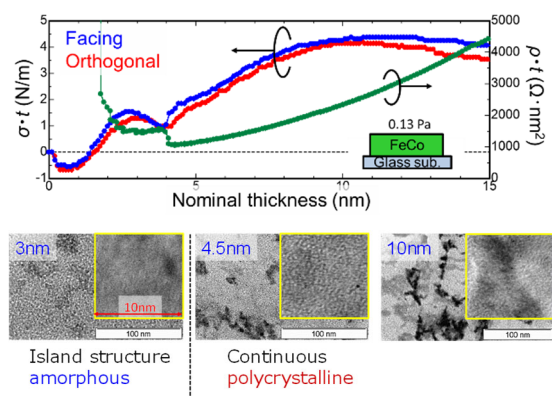


図1 FeCo 膜の $\sigma \cdot t$ の膜厚 t 依存性および各膜厚における平面 TEM 像¹⁾

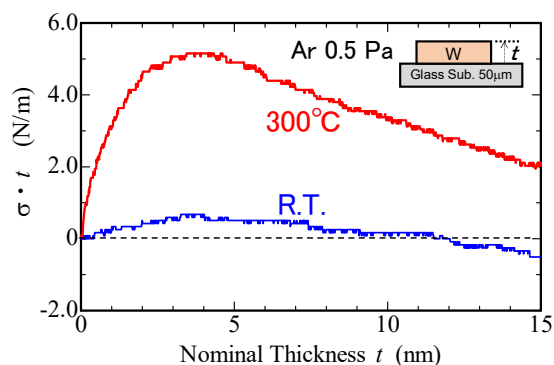


図2 異なる基板温度で作製した W 膜の $\sigma \cdot t$ の膜厚 t 依存性

6 薄膜・表面 | 一般セッション(口頭講演): 6.4 薄膜新材料

[16p-C31-1~18] 6.4 薄膜新材料

[16p-C31-1]

[分科内招待講演] 機能性酸化物の「機能」を引き出す薄膜成長とデバイス応用の可能性

○太田 裕道¹ (1.北大電子研)

[16p-C31-2]

交互ターゲットPLD法により作製した ZrN_xH_y 薄膜の仕事関数評価○(M2)宮崎 大地¹、吉松 公平¹、相馬 拓人¹、組頭 広志^{2,3}、大友 明¹ (1.東工大物質理工、2.高エネ研、3.東北大多元研)

[16p-C31-3]

アルカリ金属水素化ホウ素化合物のエピタキシャルヘテロ接合

○村上 響¹、神永 健一¹、丸山 伸伍¹、松本 祐司¹ (1.東北大工)

[16p-C31-4]

アルカリ金属水素化ホウ素化合物を出発物質とする真空蒸着による層状ボロフェン酸化物薄膜の合成

○(M1)佐々木 啓太¹、清水 俊介²、神永 健一¹、吉井 丈晴²、村上 響¹、佐藤 匠¹、丸山 伸伍¹、西原 洋知²、松本 祐司¹ (1.東北大学、2.東北大学多元物質研究所)

[16p-C31-5]

昇温脱離ガス分析法を用いたPd/Ni 薄膜ヘテロ構造の水素吸蔵特性評価

○筒井 健三郎¹、小野 広喜¹、小澤 孝拓³、山本 航平⁴、石山 修⁴、Wilde Markus³、横山 利彦⁴、福谷 克之³、水口 将輝^{1,2}、宮町 俊生^{1,2} (1.名大院工、2.名大未来研、3.東大生産研、4.分子研)

[16p-C31-6]

EuCd₂薄膜におけるトポロジカルホール効果の解明と外部歪みによる磁気特性の制御○村上 嘉哉¹、西早 辰一¹、渡辺 悠斗、打田 正輝¹ (1.東工大理)

[16p-C31-7]

CrMnSb 3元系合金薄膜の結晶構造と磁気特性・磁気光学特性

○家 正人¹、強 博文¹、宮町 俊生¹、水口 将輝¹ (1.名大)

[16p-C31-8]

分子線エピタキシー法によるEu-As二元系新物質薄膜の作製

○(M1)米田 忠司¹、西早 辰一¹、氏家 宏幸¹、中村 彩乃¹、渡辺 悠斗¹、Markus Kriener²、打田 正輝¹ (1.東工大理、2.理研CEMS)

[16p-C31-9]

Li_{6.5}La₃Zr_{1.5}Ta_{0.5}O₁₂フラックス成長の水蒸気供給による過飽和度制御と薄膜作製への適用○川口 昂彦¹、西村 亮哉¹、森谷 真夕¹、坂元 尚紀¹、脇谷 尚樹¹ (1.静大院工)

[16p-C31-10]

フラックス法によるLiイオン固体電解質LLZTOエピタキシャル薄膜の作製

○(M2)森谷 真夕¹、川口 昂彦¹、坂元 尚紀¹、脇谷 尚樹¹ (1.静大院工)

[16p-C31-11]

溶液プロセスによる誘電体多層膜の室温作製

○長岡 歩¹、孫 鶴²、宋 洋²、吉田 麗娜³、吉田 司¹、硯里 善幸² (1.山形大院有機材料システム、2.山形大INOEL、3.東京高専)

[16p-C31-12]

ミストCVD法によるCu薄膜の作製、および、その膜特性

○(M1)岡田 達樹¹、安岡 龍哉¹、大橋 亮介¹、川原村 敏幸^{1,2} (1.高知工科大学、2.総研)

[16p-C31-13]

真空蒸着法によるCuBiI₄薄膜の作製と評価

○小川 航輝¹、中村 陸駆¹、村田 秀信²、山田 直臣¹ (1.中部大院工、2.ファインセラミックスセンター)

[16p-C31-14]

層状三元系窒化物MgMoN₂薄膜の固相合成

○(M2)細川 紳¹、相馬 拓人¹、吉松 公平¹、大友 明¹ (1.東工大物質理工)

[16p-C31-15]

MnドーブITOエピタキシャル成長膜の物性に対するSn濃度依存性

○北川 彩貴^{1,2,3}、中村 敏浩^{2,1} (1.京大院人環、2.京大国際高等教育院、3.日本学術振興会(特別研究員))

[16p-C31-16]

金属イオンの界面局在化による二次元 ZnO ナノシートの完全選択合成

○(M1)松村 竜之介¹、斉藤 光²、松尾 保孝^{1,3}、奈須 滉^{1,4}、小林 弘明^{1,4}、岡 紗雪^{1,3}、Narathon Kemasiri³、蓬田 陽平^{1,3}、長島 一樹^{1,3} (1.北大総化院、2.九大先導研、3.北大電子研、4.北大理)

[16p-C31-17]

GZO/AZO積層構造熱線反射膜に関する研究

○桑田 龍一¹、青木 孝憲¹、入江 満¹ (1.大阪産大院工)

[16p-C31-18]

グラフェンナノリボンからなる構造規定触媒の開発

○矢野 雅大¹、保田 諭¹ (1.原研先端研)

機能性酸化物の「機能」を引き出す薄膜成長とデバイス応用の可能性

Functional Oxide Thin Film Growth for Revealing of “Functions” and

Possibility of Device Application

北大電子研 °太田 裕道

RIES - Hokkaido Univ. °Hiromichi Ohta

E-mail: hiromichi.ohta@es.hokudai.ac.jp / URL <https://functfilm.es.hokudai.ac.jp/>

機能性酸化物の導電性や熱伝導性などの「機能」を引き出し、薄膜デバイスとして応用するためには、薄膜表面・薄膜／基板界面が平坦で、電子やフォノンの散乱原因になる界面や欠陥が少ないエピタキシャル薄膜を作ることが「理想的」である。しかし、「理想的」な薄膜を作るのは簡単ではないことが多い。例えば、ペロブスカイト型酸化物を、組成は異なるが格子定数が近い別のペロブスカイト型酸化物上にヘテロエピタキシャル成長させるのは比較的難易度が低いが、組成も結晶構造も格子定数も異なる基板上に「理想的」な薄膜を作ろうと思ってもうまくいかないことが多い。例えば、コランダム構造の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上にウルツ鉱型 GaN を何も工夫せずに薄膜成長させると、まるで基板上に無数の六角柱が立ったような組織になる。ところが、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上に低温バッファ層と呼ばれる AlN や GaN の層を乗せてから GaN を成長させると「理想的」な薄膜を作ることができ[H. Amano, I. Akasaki *et al.*, *APL* **48**, 353 (1986)]、この発見により現代人の生活に欠かせない薄膜デバイスである青色発光ダイオード[H. Amano, I. Akasaki *et al.*, *JJAP* **28**, L2112 (1989)]が誕生したことは説明するまでもない。

演者は 1998 年に東工大・細野教授の研究室で初めて機能性酸化物の薄膜成長に携わってから 25 年経った今でも（たまに）パルスレーザー堆積装置を使った機能性酸化物の薄膜成長を自ら行っている。本講演では、演者らが数多くの薄膜成長の失敗により見出した、機能性酸化物の「理想的」な薄膜を作製する際のコツを紹介した後、時間があれば最近注力して取り組んでいる「全固体熱トランジスタ^[1-5]」の研究について紹介する予定である。

全固体熱トランジスタに関する発表論文

- [1] Q. Yang, HO *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **33**, 2214939 (2023).
- [2] Z. Bian, HO *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15**, 23512 (2023).
- [3] M. Yoshimura, HO *et al.*, *ACS Appl. Electron. Mater.* **5**, 4233 (2023).
- [4] Z. Bian, HO *et al.*, Preprint at <<https://arxiv.org/abs/2404.08307>> (2024).
- [5] A. Jeong, HO *et al.*, Preprint at <<https://arxiv.org/abs/2404.19385>> (2024).

交互ターゲット PLD 法により作製した ZrN_xH_y 薄膜の仕事関数評価

Evaluation of Work Function for ZrN_xH_y Thin Films Fabricated Using

Alternating-Target PLD Method

東工大物質理工¹, 高エネ研², 東北大多元研³

○(M2)宮崎 大地¹, 相馬 拓人¹, 吉松 公平¹, 組頭 広志^{2,3}, 大友 明¹

Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Tech.¹, KEK-IMSS², IMRAM, Tohoku Univ.³

○Daichi Miyazaki¹, Takuto Soma¹, Kohei Yoshimatsu¹, Hiroshi Kumigashira^{2,3}, Akira Ohtomo¹

E-mail: Miyazaki.d.ad@m.titech.ac.jp

【緒言】 Zr の窒化物(ZrN)と水素化物(ZrH_2)の仕事関数は、それぞれ 4.6 eV と 3.8 eV であり、Zr に対するアニオン種の不定比とともに変化する[1, 2]. 我々はこれまで、水窒化物 ZrN_xH_y 中のアニオン比を変えることで仕事関数を大幅に調整できると考え、ターゲット交互積層法による薄膜の組成制御に取り組んできた. 今回、表面分析手法による仕事関数評価を行ったので報告する.

【方法】 ZrN および Zr ターゲットを用いた交互ターゲットパルスレーザ堆積法により、 Al_2O_3 (0001)基板上に基板温度 600 °C、水素圧力 1 mTorr の条件下で ZrN_xH_y 薄膜を作製した[3]. 薄膜のアニオン比は各ターゲットをアブレーションするレーザのパルス数の比 $R = N_{\text{Zr}}/(N_{\text{ZrN}}+N_{\text{Zr}})$ を変えることにより制御し、昇温脱離分析(TDS)により水素組成を決定した. *ex-situ* での放射光光電子分光法(PES)とケルビンプローブ顕微鏡により Zr の酸化状態と ZrN_xH_y 薄膜の仕事関数を測定した.

【結果】 Fig. 1 (a)に Zr 3d PES スペクトルを示す. Zr 3d ピークは $R = 0$ ($\approx \text{ZrN}$)から、 R を増加させるにつれて高結合エネルギー側にシフトした. Fig. 1 (b)に示した Zr 3d_{5/2} の結合エネルギーと薄膜中の水素組成は R に対して同様の正の相関を示し、水素組成が大きいほど表面 Zr の酸化数が大きいことが分かった. ZrH_2 の Zr 3d ピークは本来 ZrN よりも低エネルギー側に現れるため、大気下での自然酸化により表面の水素が選択的に酸素に置換されていることが示唆される(Fig. 2). 講演では表面処理を施した試料の仕事関数を紫外光電子分光により調べた結果も報告する.

[1] Y. Gotoh *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 1607 (2003). [2] V. N. Fokin *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy* **21**, 969 (1996). [3] 宮崎大地 他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 21p-D903-4 (2023).

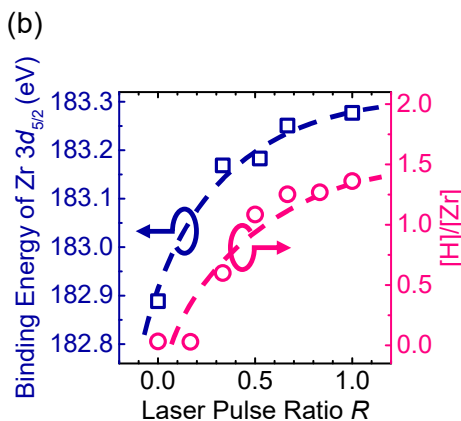
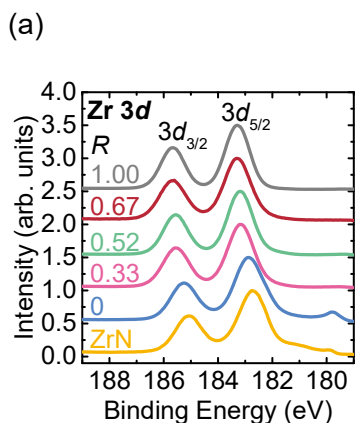


Fig. 1 (a) Zr 3d PES spectra for films with various R . (b) The R dependence of Zr 3d_{5/2} binding energy and composition ratio $[\text{H}]/[\text{Zr}]$ determined by TDS. Dashed lines are guide for eyes.

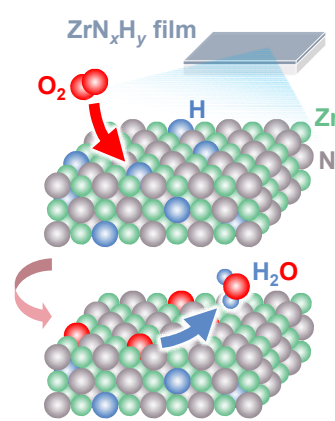


Fig. 2 Schematics of selective substitution of surface hydrogen with oxygen.

アルカリ金属水素化ホウ素化合物のエピタキシャルヘテロ接合

Epitaxial heterojunction of Alkali Metal Borohydrides Using Infrared Laser Deposition

東北大院工¹ ○村上 響¹, 神永 健一¹, 丸山 伸伍¹, 松本 祐司¹

Tohoku Univ.¹ Hibiki Murakami¹, Kenichi Kaminaga¹, Shingo Maruyama¹, Yuji Matsumoto¹

E-mail: murakami.hibiki.t1@dc.tohoku.ac.jp

【緒言】水素化ホウ素化合物は近年イオン伝導体や水素貯蔵材料として注目されており，その薄膜化は界面効果などの物性探索や将来的なデバイス応用に有効である．これまで先行研究ではCsBH₄などのアルカリ金属水素化ホウ素化合物について，CW-IRレーザ蒸着法を用いた単層エピタキシャル薄膜の作製が報告されてきた[1]．一方，アルカリ金属が異なる金属水素化ホウ素化合物のエピタキシャルヘテロ接合膜の作製例はない．本研究では，最近当研究室で作製に成功したKBH₄膜が表面平坦性と結晶性の点で優れている[2]ことに着目し，KBH₄をエピタキシャルテンプレート層として用いることでCsBH₄/KBH₄のエピタキシャルヘテロ接合膜を作製したので報告する．

【実験】接合膜はYSZ(001)基板上に作製した．ターゲットにはそれぞれKBH₄粉末およびCsBH₄粉末に赤外吸収材のSi粉末を混合したものを使用した．真空チャンバー内で基板を200℃で加熱しながらCW-IRレーザ蒸着法により，それぞれ設計膜厚100 nmでKBH₄，CsBH₄の順で製膜した．ヘテロ接合膜との比較のため，同一条件で単層薄膜もそれぞれ作製した．作製した薄膜についてXRD 2θ-θスキャンとPhiスキャンを行ない，結晶方位とエピタキシャル関係を評価した．

【結果と考察】YSZ(001)基板上に直接蒸着したCsBH₄単層膜は多結晶で成長していた(Fig.1青線)．一方，KBH₄単層膜はYSZ (001)基板上で(111)配向のエピタキシャル膜として成長した(Fig.1紫線)．CsBH₄/KBH₄ヘテロエピタキシャル薄膜(Fig.1赤線)ではKBH₄111ピークに加えてCsBH₄111ピークのみが出現しており，KBH₄層と同じくCsBH₄層は(111)配向で成長していた．KBH₄ 200およびCsBH₄ 200ピークのPhiスキャン測定(Fig.2)により，ヘテロ接合膜中のKBH₄層とCsBH₄層は，ともに4つの等価な111配向結晶ドメイン(3回対称)に起因する12回対称性のピークを有していた．1つのドメインに注目すると，[110]_{CsBH₄}と[110]_{KBH₄}の結晶方位は，[100]_{YSZ}の結晶方位に対して約14°回転している．この結果から，ヘテロ接合膜中のCsBH₄とKBH₄は，ともに面外方向と面内方向にそれぞれ[111]_{CsBH₄}/[111]_{KBH₄}/[001]_{YSZ}と[110]_{CsBH₄}/[110]_{KBH₄}/[410]_{YSZ}の関係でヘテロエピタキシャル成長していることがわかった．当日の講演では，このような結晶配向での成長メカニズムと薄膜の表面粗さについても議論する．

[1] H Murakami *et al* 2024 *Jpn. J. Appl. Phys.* **63** 020905

[2] 佐々木他，第70回応用物理学会春季学術講演会，17p-D419-11，上智大学，2023年

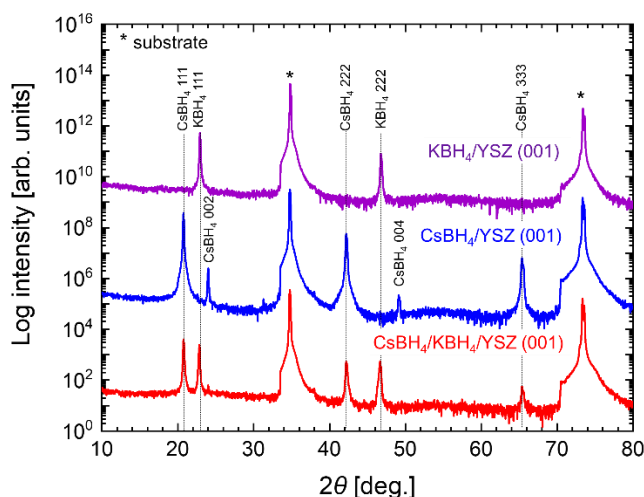


Fig.1 Out-of-plane XRD patterns for a KBH₄ thin film (purple), a CsBH₄ thin film (blue), and a CsBH₄/KBH₄ heterojunction film (red) from the top to the bottom.

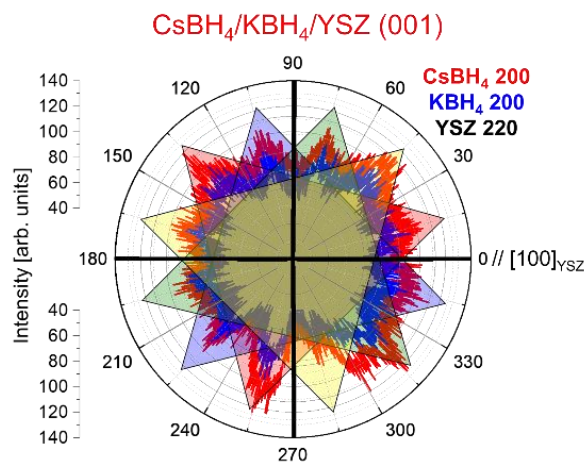


Fig.2 Phi scans of the 200 reflections of CsBH₄ (red) and KBH₄ (blue) and the 220 reflections of YSZ (black) for a CsBH₄/KBH₄/YSZ (001) film.

アルカリ金属水素化ホウ素化合物を出発物質とする 真空蒸着による層状ボロフェン酸化物薄膜の合成

Alkali Metal Borohydride by Vacuum Deposition toward Synthesis of Layered Borophene Oxide Films

東北大学¹, 東北大学多元物質研究所² ○佐々木 啓太¹, 清水 俊介², 神永 健一¹, 吉井 丈晴²,
村上 響¹, 佐藤 匠¹, 丸山 伸伍¹, 西原 洋知², 松本 祐司¹

Tohoku Univ.¹ Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials.²

°K. Sasaki¹, S. Shimizu², K. Kaminaga¹, T. Yoshii², H. Murakami¹, T. Sato¹, S. Maruyama¹,
H. Nishihara² and Y. Matsumoto¹

E-mail: keita.sasaki.t8@dc.tohoku.ac.jp

【緒言】ボロフェンとその類似体は、その卓越した機械的・電子的特性から有望なポストグラフェン材料として期待されている[1]。最近、ボロフェンと構造的に類似した層状ボロフェン酸化物 (BoL, $B_{4.27}KO_3$) が、アセトニトリル (MeCN) に溶解した水素化ホウ素カリウム (KBH_4) を原料とする液相プロセスで合成できることが報告された[2]。本研究では、MeCN 蒸気を導入した KBH_4 を出発物質とする気相プロセスにより、BoL と類似の層状構造を有すると考えられるボロフェン酸化物 (KBO_x) の生成について報告する。

【実験】CW-IR レーザ蒸着法により熱酸化膜付 Si(100)基板上に KBH_4 を室温で蒸着した。ターゲットには赤外吸収材の Si 粉末を混ぜた KBH_4 粉末を使用し、製膜の際に真空チャンバー内に MeCN 蒸気を 10 mTorr 導入した。比較のため、真空下での蒸着も行なった。得られた堆積物について、結晶構造解析には XRD、薄膜組成および電子状態の評価には昇温脱離(TPD)[3]と XPS を用いた。

【結果と考察】面外 XRD パターン (Fig.(a)) に示すように、真空下 ($\sim 10^{-6}$ Torr) での蒸着では、 KBH_4 由来の回折ピークのみが検出された。一方、蒸着中に MeCN 蒸気を導入して得られた堆積物では、 KBH_4 ピーク以外にそれらとは異なるいくつかの回折ピークが明瞭に検出された。TPD 測定で検出された KBH_4 や B_2O_3 の脱離種と比較すると、堆積物の主要部分は B_2O_3 以外のホウ素酸化物であると考えられる。また、XPS 測定からも堆積物には 3 つの主要な元素、K, B, O が含まれていることが確認された。Fig.(b)に示すように堆積物の B1s ピークの結合エネルギーは BoL[2] のそれと同じであった。このピークの一致は、ホウ素酸化物と考えられる堆積物が BoL と同様の B-O 結合状態、すなわち同様の層状構造を有することを示唆し、Fig.(a)のピークは KBO_x 由来の (00l) ピークとして指標化できる。当日の講演では、 KBH_4 の代わりに他のアルカリ金属水素化ホウ素化合物や $K_2B_{12}H_{12}$ を出発物質とした場合の結果についても報告する。

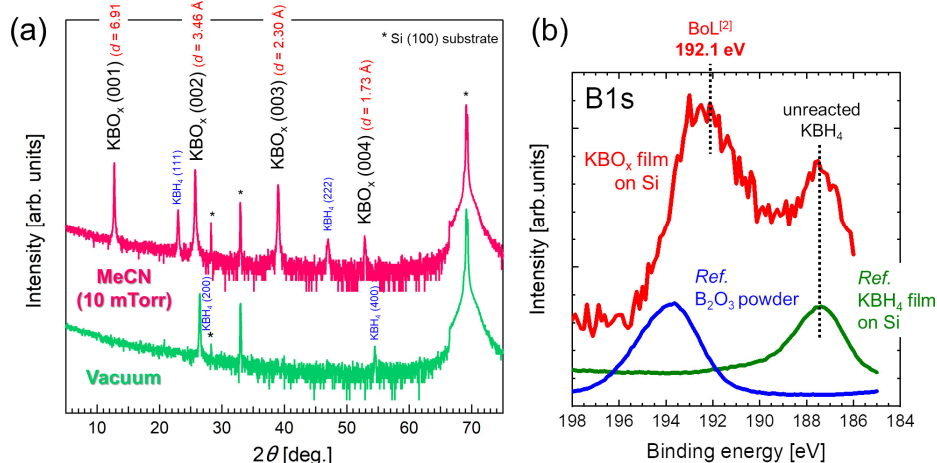


Fig.(a) Out-of-plane XRD patterns and (b) B 1s XPS spectra for the new deposits (red) and a KBH_4 thin film (green) prepared on Si (100) substrates, respectively, along with that for B_2O_3 powder (blue) for reference.
[1] *Adv. Mater.***2019**, 31, 1900353. [2] *J. Am Chem. Soc.***2019**, 141, 12984–12988. [3] *Chem* **2024**, 10, 1–14.

昇温脱離ガス分析法を用いた Pd/Ni 薄膜ヘテロ構造の水素吸蔵特性評価

Evaluation of hydrogen adsorption in Pd/Ni thin-film heterostructures

by thermal desorption spectroscopy

名大院工¹, 名大未来研², 東大生産研³, 分子研⁴

○(M2)筒井健三郎¹, (D1)小野広喜¹, 小澤孝拓³, 山本航平⁴, 石山修⁴,

Markus Wilde³, 横山利彦⁴, 福谷克之³, 水口将輝^{1,2}, 宮町俊生^{1,2}

Grad. Sch. Eng., Nagoya Univ.¹, IMASS, Nagoya Univ.², IIS, the University of Tokyo³, IMS⁴

°Kenzaburo Tsutsui¹, Hiroki Ono¹, Takahiro Ozawa³, Kohei Yamamoto⁴, Osamu Ishiyama⁴,

Markus Wilde³, Toshihiko Yokoyama⁴, Katsuyuki Fukutani³,

Masaki Mizuguchi^{1,2}, Toshio Miyamachi^{1,2}

E-mail: tsutsui.kenzaburo.a7@s.mail.nagoya-u.ac.jp

水素吸蔵金属であるパラジウム (Pd) は、吸蔵時に金属表面で解離した水素原子と化学結合を生じる。その結合を主に担うのは Pd の d 電子であるため、電子状態の観点から水素吸蔵特性について理解する必要があるが、その詳細は明らかになっていない。一方で、d 電子は磁性に寄与することから、非磁性 Pd への磁性誘起が実現できればその水素吸蔵特性を大きく変調させることが出来ると考えられる。これまでに我々は、Cu(001)基板上の強磁性 Ni 薄膜に Pd 薄膜を積層して作製した、Pd/Ni 薄膜ヘテロ構造について X 線吸収分光/X 線磁気円二色性(XAS/XMCD)測定を行い、磁気近接効果によって Pd が磁化することを確認した。また、水素雰囲気下での雰囲気制御型硬 X 線光電子分光測定から、Ni 3d 電子状態との混成に由来すると考えられるフェルミ準位近傍の Pd 4d 電子状態の状態密度変化を明らかにしている。そこで、本研究では 6 原子層(ML)の Ni 薄膜上に 12 ML の Pd 薄膜を積層して作製した Pd(12)/Ni(6)薄膜ヘテロ構造の昇温脱離ガス分析 (TDS) 法を行い、Pd 薄膜の水素吸蔵特性を評価することを試みた。

まず、Pd(12)/Ni(6)薄膜ヘテロ構造の電子・磁気状態を XAS/XMCD 測定によって調べた。XAS/XMCD 測定は分子科学研究所 UVSOR BL4B にて超高真空、極低温環境下で行った。結果、Ni 薄膜は面内磁化を示し、Pd 薄膜積層により面内磁化が増強されたことがわかった。Pd 薄膜については XMCD シグナルが得られたことから磁性が誘起されたことを確認した。次に、水素曝露圧力を変えながら TDS 測定を行い、Pd(12)/Ni(6)薄膜ヘテロ構造の水素吸蔵特性を評価した。その結果、Pd 薄膜表面に吸着した水素に由来すると考えられる、室温付近での熱脱離ピークが最初に確認された。水素曝露圧力の増大に伴い、200 K 付近に新たな脱離ピークが観測された。その後も高い圧力で水素曝露を行った結果、さらに低温側の領域で脱離ピークが成長することがわかった。低温領域で得られたこれらのピークは、Pd 薄膜表面から内部へ侵入し吸蔵された水素に由来すると考えられる。

EuCd₂ 薄膜におけるトポロジカルホール効果の解明と 外部歪みによる磁気特性の制御

Elucidating topological Hall effect

and controlling magnetic properties by external strain in EuCd₂ thin films

東工大理, °(M1) 村上嘉哉, 西早辰一, 渡辺 悠斗, 打田正輝

Tokyo Tech, °Yoshiya Murakami, Shinichi Nishihaya, Yuto Watanabe, Masaki Uchida

E-mail: murakami@mbe.phys.titech.ac.jp

EuCd₂ は、Eu サイト間で結合長が異なる歪んだ Eu 三角格子層と、バックルした Cd ハニカム格子層が交互に積層した CeCu₂ 型の結晶構造をとる反強磁性体である。我々のグループではこれまで EuCd₂ エピタキシャル薄膜の作製に成功し、多数のピーク構造とヒステリシスを伴うトポロジカルホール効果の観測を報告してきた[1]。一方、複数の成分が混在すると考えられるホール効果の起源については、実験的な切り分けはできていなかった。そこで本研究では、マイナーループや冷却磁場依存性の測定によってさらなる解明を行った。また、近年外部歪みをパラメータとした物性研究が盛んに行われ始めているが[2-3]、薄膜において外部歪みを用いた定量的な研究は限られている。本研究では、薄膜試料に外部歪みが印加可能な治具を開発し、歪みによる磁気特性及び輸送特性の制御をあわせて試みた。

Fig. 1(a)に EuCd₂ 薄膜におけるトポロジカルホール効果の磁場冷却依存性を示す。EuCd₂ におけるトポロジカルホール効果は、バルク由来の成分とドメイン壁由来の成分に分けられ、特にドメイン壁由来の成分については磁気相境界に対する冷却過程の違いがホール効果に大きく影響することを明らかにした。また、最大で 0.6% 程度の引張歪みを印加してその輸送特性への影響を評価したところ、反強磁性の転移温度が 1 K 程度変化することが観測された (Fig. 1 (b))。講演では、トポロジカルホール効果に対する歪みの影響についても報告する。

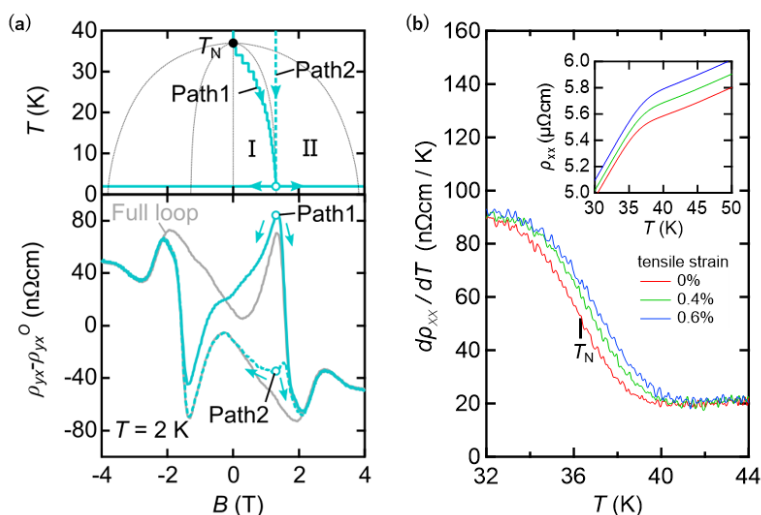


Fig. 1: (a) Field cooling dependence of topological Hall effects. (b) Temperature dependence of resistivity under different external strains, showing the change of Néel temperature (T_N).

[1] S. Nishihaya *et al.*, submitted (2024)

[2] A. Steppke *et al.*, Science **355**, eaaf9398 (2017)

[3] M. Ikhlas *et al.*, Nat. Phys. **18**, 1086-1093 (2022)

CrMnSb 3 元系合金薄膜の結晶構造と磁気特性・磁気光学特性

Crystallographic, Magnetic and Magneto-optical Properties of CrMnSb Ternary Alloy Thin Films

名大 〇(M2)家 正人, 強 博文, 宮町 俊生, 水口 将輝

Nagoya Univ., 〇(M2)Masato Ie, Qiang Bowen, Toshio Miyamachi, Masaki Mizuguchi

E-mail: mizuguchi.masaki@material.nagoya-u.ac.jp

はじめに

NiAs 型構造 MnSb は幅広い波長領域で大きな磁気光学効果を示す強磁性材料として長年注目を集めてきた^[1]。また、高いキュリー温度と大きな飽和磁化の値をもつことから、磁気光学用途における有望な材料とされている。一方で閃亜鉛鉱型構造 (zb 構造) の MnSb は、高効率なスピン注入を可能にする材料の一つであるハーフメタル強磁性体 (HMF; half-metal ferromagnet) となる可能性が示唆されている^[2]。近年、HMF はスピントロニクスデバイス材料として研究開発が盛んに行われており、zb-MnSb は非平衡相ではあるが、Mn3d 電子の寄与による大きな磁気モーメントの値が予測される材料である。このように多彩な物性を示す MnSb に対して Mn と同じ 3d 遷移金属元素である Cr を添加した材料は、さらなる機能性材料となることが期待される。そこで、本研究では、MnSb に Cr を添加した薄膜を作製し、その結晶構造や磁気特性・磁気光学特性を調べた。

実験方法

マグネトロンスパッタリング法により試料を作製した。MnSb ターゲット上に 5 mm 角の Cr チップを複数枚配置し、その枚数を変化させることで異なる組成をもつ合金薄膜を作製した。成膜温度は 150 - 350℃とし、膜厚は 3 - 100 nm とした。作製された試料について、X 線回折 (XRD) により結晶構造の同定、走査型電子顕微鏡 (SEM) により表面形態の観察、磁気光学特性評価装置によりレーザー光での極 Kerr 効果の測定、振動試料型磁力計 (VSM) により磁気特性の評価を行った。

実験結果

膜厚 100 nm 試料については、成膜温度の増加に伴い、表面に存在する粒状構造が粗大化する傾向がみられた。また極 Kerr 効果測定の結果、Cr の添加により Kerr 回転角が変化し、比較試料である MnSb 薄膜以上の Kerr 回転角を示す合金組成の存在が確認された。講演では成膜温度、膜厚を変化させた CrMnSb 合金薄膜の結晶構造や表面形態の変化、磁気特性および磁気光学特性の変調について詳細に議論を行う。

参考文献

- [1] S. Miyanishi *et al.*, Appl. Phys. Lett., **68**, 2890 (1996).
- [2] Jin-Cheng Zheng and James W. Davenport, Phys. Rev. B, **69**, 144415 (2004).

分子線エピタキシー法による Eu-As 二元系新物質薄膜の作製

Fabrication of new Eu-As binary compound films by molecular beam epitaxy

東工大理¹, 理研 CEMS²

○(M1)米田 忠司¹, 西早 辰一¹, 氏家 宏幸¹, 中村 彩乃¹, 渡辺悠斗¹, Markus Kriener²,
打田 正輝¹

Tokyo Tech¹, RIKEN CEMS²

○Tadashi Yoneda¹, Shinichi Nishihaya¹, Hiroyuki Ujiie¹, Ayano Nakamura¹, Yuto Watanabe¹,
Markus Kriener², Masaki Uchida¹

E-mail: yoneda@mbe.phys.titech.ac.jp

Eu 原子は化合物中で 2 価、もしくは 3 価をとり、2 価(Eu^{2+})の場合には $S=7/2$ の巨大な磁気モーメントを持つ。そのため、これまで EuO や EuTiO_3 といった Eu 系酸化物が磁性半導体材料や巨大磁気抵抗を示す材料として研究されてきた[1,2]。一方で Eu-As 二元系化合物は、Eu が 2 通りの価数を持ち得ることに加えて As が多様な形式価数を持つために Zintl 相に基づく様々な結晶構造が報告されており、近年分子線エピタキシー(MBE) 法によって合成された EuAs は、巨大な磁気抵抗効果や転移温度以上での異常ホール応答を示す三角格子反強磁性半導体として注目を集めている[3]。しかし、それ以外の Eu-As 二元系化合物については、その物性はほとんど未解明である。

本研究では、MBE 法を用いて基板温度及び Eu と As のフラックス比を精密に制御することで、Eu-As 二元系化合物の成膜条件を広範囲で探索した。その結果、 EuAs や Eu_3As_4 等に加えて、これまでに報告されていない Eu-As 二元系新物質薄膜の作製に成功した。得られた新物質薄膜について走査透過電子顕微鏡(STEM)及びエネルギー分散型 X 線分光(EDX)を用いて結晶構造を調べたところ、Eu-As 二元系新物質の面直格子定数が約 18 \AA であり、組成比が約 1:1 であることが分かった。講演では、これらの Eu-As 二元系化合物薄膜の磁化及び輸送特性の評価を行った結果についても報告する。

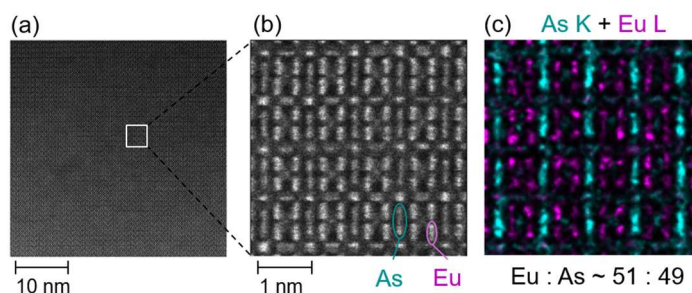


Fig. (a) Cross-sectional high-angle annular dark field (HAADF)-scanning transmission electron microscopy (STEM) image of a new Eu-As binary compound film. (b) Enlarged view of (a). (c) Element map taken with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) for Eu L and As K edges.

[1] Y. Shapira *et al.*, Phys. Rev. B **8**, 2299 (1973).

[2] K. S. Takahashi, *et al.*, Sci. Adv. **4**, eaar7880 (2018).

[3] M. Uchida *et al.*, Sci. Adv. **7**, eabl5381 (2021).

$\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ フラックス成長の 水蒸気供給による過飽和度制御と薄膜作製への適用

Supersaturation control of $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ flux growth by water-vapor supply and its application for thin film preparation

静大院工¹ ○川口昂彦¹, 西村 亮哉¹, 森谷 真夕¹, 坂元尚紀¹, 脇谷尚樹¹

Shizuoka Univ.¹, °Takahiko Kawaguchi¹, Ryoya Nishimura¹, Mayu Moriya¹,
Naonori Sakamoto¹, Naoki Wakiya¹

E-mail: kawaguchi.takahiko@shizuoka.ac.jp

ガーネット構造を持つ $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ (LLZTO) は高い Li イオン伝導率を有するため固体電解質として注目されている。基礎研究および実用化のために単結晶やエピタキシャル薄膜は重要である。LiOH を用いたフラックス法によって 900℃以下で LLZO 系単結晶を作製できることが報告されている[1]。そこで我々は LiOH フラックスを用いた LLZTO 単結晶作製に取り組んできた。本研究では、水蒸気供給によりフラックスの脱水反応を制御することで LLZTO 単結晶サイズが変化することを見出した。また、薄膜作製も試みたので併せて報告する。

LLZTO バルク単結晶試料については、固相反応法で合成した $\text{La}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{1.75}$ (LaZTO)粉末と LiOH・H₂O 粉末をアルミナるつぼ内に設置した。また薄膜試料では、YSZ(001)基板上に PLD 法で LaZTO 薄膜を形成し、その上に LiOH・H₂O 粉末を設置した。どちらの試料も窒素・水蒸気の混合気流下 500~700℃で 2~20 時間加熱保持、自然冷却により得た。得られた試料は走査電子顕微鏡(SEM)などによって評価した。

加熱温度 700℃, 20 時間の成長で水蒸気供給源の水温を変化させたバルク単結晶試料の形状を Fig. 1 (a),(b)に示す。水蒸気供給量の上昇とともに LLZTO 単結晶粒径が増大していることが分かる。これは $2\text{LiOH(液)} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O(固)} + \text{H}_2\text{O}$ の反応を平衡に近づけたことで溶液の体積減少が抑制され、相対的に LLZTO の過飽和度が小さくなった結果だと考えられる。また、600℃10 時間保持で得られた LLZTO 薄膜の表面 SEM 像を Fig. 1(c)に示す。全面一様に形成していた LaZTO 薄膜が溶解し LLZTO 島状薄膜が析出した様子が観察された。本手法により溶解再析出の機構により LLZTO 薄膜が得られることが示唆された。

【参考文献】

[1] T. Kimijima *et al.*, *Cryst. Eng. Comm.* **17** (2015) 3487-3492.

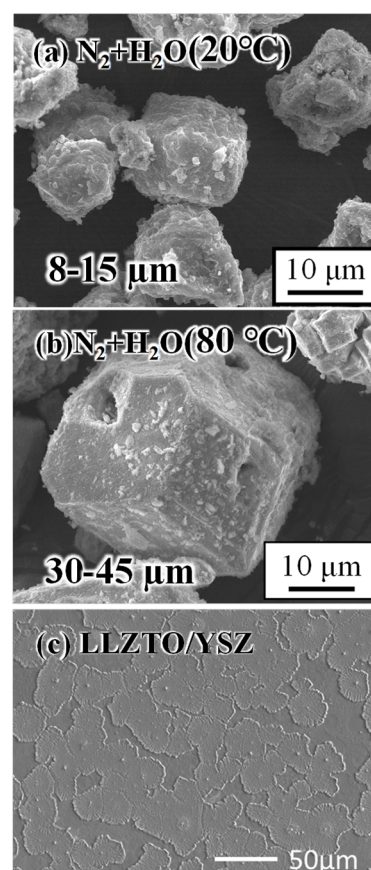


Fig. 1 SEM images of LLZTO single crystals grown with N₂ gas flow through (a) 20 °C - and (b) 80 °C - waters, and LLZTO thin film grown on YSZ (001) substrate.

フラックス法による Li イオン固体電解質 LLZTO エピタキシャル薄膜の作製

Preparation of Li-ion solid electrolyte LLZTO epitaxial thin films by flux method

静大院工¹ ○(M2)森谷 真夕¹, 川口昂彦¹, 坂元尚紀¹, 脇谷尚樹¹

Shizuoka Univ.¹, ○Mayu Moriya¹, Takahiko Kawaguchi¹, Naonori Sakamoto¹, Naoki Wakiya¹

E-mail: moriya.mayu.19@shizuoka.ac.jp

高出力・長寿命の次世代型電池である酸化物全固体 Li イオン電池の実用化のために、高いイオン導電率を有するガーネット型固体電解質 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ (LLZTO) が注目されている。高出力化に重要である電池抵抗の低減のために、電解質層の厚みを短絡の無い範囲で可能な限り薄くすることが求められている。これまでの LLZO 系の研究では主に多結晶薄膜・厚膜の研究が進められており、25 μm 厚の厚膜では 10^{-3} S/cm 台のイオン伝導率が報告されているものの 1 μm 厚以下の LLZO 系薄膜では最高でも 2×10^{-4} S/cm にとどまっている[1]。1 μm 厚以下の薄膜は気相法を用いた多結晶薄膜であることから、多結晶粒界や Li 欠損によってイオン伝導率が減少していると考えられる。すなわち、Li 欠損が無く結晶方位の揃ったエピタキシャル薄膜であれば、さらに高いイオン伝導率を実現できると期待される。そこで我々は常圧・比較的低温で実施可能なアルカリ水酸化物を用いたフラックス法に注目した。本研究では、フラックス法を用いて $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) 単結晶基板上に LLZTO エピタキシャル薄膜を作製することを目的とした。

まず、フラックス法の溶質となる $\text{La}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{1.75}$ (LaZTO)のアモルファス薄膜を磁場印加 PLD 法により室温で GGG(001)、(011)、(111)基板上に約 100 nm の厚さで成膜した。LaZTO/GGG 上に、フラックスとなる LiOH-H₂O 粉末 2.8 mg を置き、窒素・水蒸気混合気流下 600 °C で 2 時間保持した後、室温まで自然冷却した。その後、水に浸漬することで固化した残留 LiOH を除去した。LiOH を除去した薄膜は、X 線回折 (XRD) などによって評価した。

得られた薄膜の XRD パターンを Fig. 1 に示す。いずれの試料においても、基板と同じ面指数を持つ LLZTO のピークのみが観測された。これらの薄膜について LLZTO{224}極点図形の測定を行ったところ、(001)基板上では 4 回対称、(111)基板上では 3 回対称の図形が得られた。これらの結果から、GGG 基板上への LLZTO 薄膜のエピタキシャル成長に成功したと考えられる。

【参考文献】

- [1] L. Zhang *et al.*, *Energy Storage Mater.* **49** (2022) 299-338.

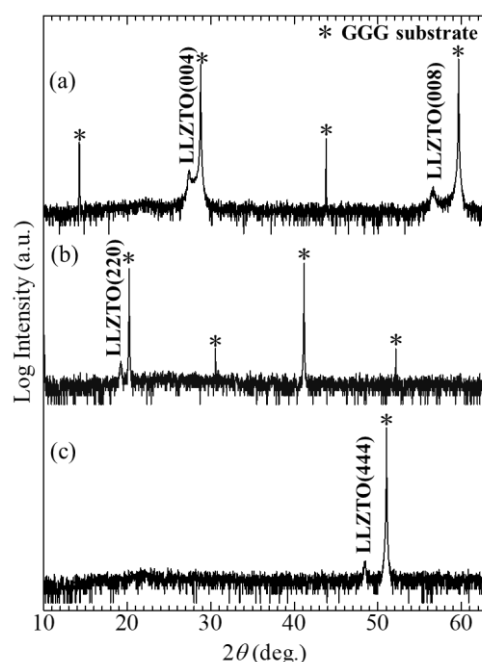


Fig. 1 XRD patterns of LLZTO thin films grown by flux growth on (a) GGG (001), (b) (011) and (c) (111) substrates.

溶液プロセスによる誘電体多層膜の室温作製

Room-Temperature Fabrication of Dielectric Multilayers by Solution Process

山形大院有機材料システム¹, 山形大 INOEL², 東京高専³

○(D)長岡 歩¹, 孫 鶴², 宋 侶洋², 吉田 麗娜³, 吉田 司¹, 硯里 善幸²

Graduate school of organic materials science, Yamagata Univ.¹, INOEL, Yamagata Univ.²,
National Institute of Technology, Tokyo College.³

○Ayumu Nagaoka¹, He Sun², Luyang Song², Lina Yoshida³, Tsukasa Yoshida¹, Yoshiyuki Suzuki²

E-mail: t241554d@st.yamagata-u.ac.jp

【序】特定の波長光を選択的に反射する誘電体多層膜は高屈折率薄膜と低屈折率薄膜の交互積層構造を持つ。高屈折率薄膜を安価で環境負荷が低い溶液プロセスにより成膜するには、一般的に高温焼成が必要なため、熱に弱い有機樹脂基板などへの作製が困難である。そこで本研究では、焼成の代わりに Vacuum ultraviolet (VUV) 光照射による光緻密化反応を適用[1]することで、非加熱での高屈折率薄膜の成膜と誘電体多層膜の室温作製に取り組んだ。

【実験条件】窒素雰囲気下で有機チタン前駆体溶液を基板 (Si、ガラス) 上にスピコートし、その後、低濃度の酸素雰囲気下で VUV 光 ($\lambda=172$ nm, 60 mW/cm²) を照射することで高屈折率 TiO_x 膜を得た。さらに既報の低屈折率 SiO_x 膜[2]と交互積層し、誘電体多層膜を作製した。薄膜の評価は多入射角分光エリプソメトリー、紫外可視分光高度計によって行った。

【結果・考察】Fig.1 に VUV 光照射量と薄膜の膜厚、平均屈折率の関係を示す。VUV 光照射量が増加するにつれて薄膜の膜厚は減少し、平均屈折率は増加した。これは VUV 光照射によって前駆体中の有機基が脱離し、高屈折率な TiO_x ネットワークが形成されることに起因する緻密化であると考察される。また VUV 光照射量が 10.8 J/cm² (照射時間 3 分) の薄膜では屈折率 $n=1.98$ と高い値を示した。そこでガラス基板上に、VUV 光照射により成膜した 48 nm の TiO_x 膜 ($n=1.98$)、77 nm の SiO_x 膜 ($n=1.43$) を 11 層交互積層し、誘電体多層膜を作製した結果、その透過スペクトル(Fig.2)より、波長 450nm にて反射率 94%と高い反射率を達成した。溶液プロセスと VUV 光緻密化反応を利用することによって高反射率の青色誘電体多層膜を室温にて作製することに成功した。

Ref:[1] P. C. With et al., Chem. Mater. **2016**, 28, 7715–7724

[2] Lina Sun et al., Organic Electronics 64 (2019) 176–180

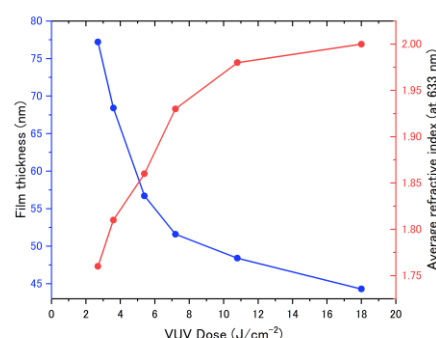


Fig.1 Relationship between VUV dose and film thickness, average refractive index

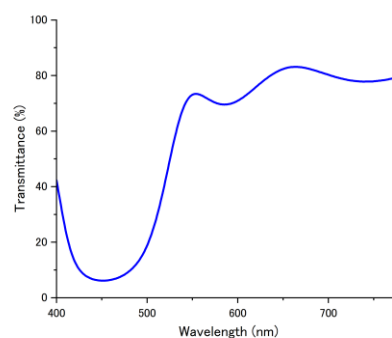


Fig.2 Transmission spectra of dielectric multilayers

ミスト CVD 法による Cu 薄膜の作製、および、その膜特性

Fabrication & properties of Cu thin film by mist CVD

高知工大 シスエ¹, 総研² ◯(M1)岡田 達樹¹, (D)安岡 龍哉¹, (B4)大橋 亮介¹, 川原村 敏幸^{1,2}
Sys.Eng.¹, Res.Inst.², Kochi Univ. of Tech. ◯Tatuski Okada¹, Tatsuya Yasuoka², Ryosuke Ohashi¹,
and Toshiyuki Kawaharamura^{1,2}

E-mail: 285006e@gs.kochi-tech.ac.jp, kawaharamura.toshiyuki@kochi-tech.ac.jp

【はじめに】金属薄膜は、LED や太陽電池、スマートフォンなどの電子機器の配線として用いられている。このような電子的用途の他にも、光学的用途、磁氣的用途、熱的用途、機械的用途、化学的用途など、様々な用途で利用されている。最近では、自由電子の集団行動(プラズモン)などを利用した技術の開発も見られる。これらの金属膜は、例えばメッキやスパッタリング、蒸着などの手法によって形成される。一方、本研究室で開発しているミスト CVD 法でも、Ag, Cu, Ni, Pd などの金属薄膜を作製することが出来る。しかしながら、ミスト CVD 法による金属薄膜の形成メカニズムについてはまだ不明な点が多い。そこで本実験では、低コストで電気伝導性が高い金属である Cu(銅)を対象に、出発源、温度、成膜時間及び、冷却工程の有無を変更しながら、どのような薄膜が形成されるか調査することとした。

【実験方法】実験条件を Table.1 に示す。装置はファインチャネル(FC)式反応炉を用いて Cu 薄膜を作製し、作製したサンプルは、X 線回折(XRD)、分光光度計、顕微鏡を用いて結晶構造、光学特性(透過率)、表面形状を評価した。

Table 1 Experiment condition		
Solute	:	Cu(acac) ₂ Cu(ac)
Solvent	:	MeOH+EDA(1%)
Concentration	:	20 mM
Growth Temperature	:	200 ~ 450 °C
Growth Time	:	10~20 min
Carrier Gas / Dilution Gas	:	2.5 / 4.5 L/min
Substrate	:	Quartz

【結果および考察】 Cu(acac)₂ を用いて成膜したサンプルの写真を Fig.1 に示す。成膜したサンプルは、成膜直後冷却工程を入れず即座に大気暴露して取り出す場合と、冷却工程を経て 100℃になってから大気暴露して取り出す場合で、サンプルの色が異なっていることがわかる。冷却工程がない場合は明緑色～赤褐色を示し、冷却工程を入れた場合は黒色～暗緑色を示した。これは成膜したサンプルが成膜温度で大気に暴露されると大気中の酸素と反応し酸化してしまったと考えられる。また成膜温度の違いによって透明度の違いがみられた。異なる出発原料を用いて作製したサンプルを取り出す際に冷却工程を挟むか否かにより、結晶性がどのように変化するか調査した。XRD 測定結果を示す (Fig.2)。いずれの溶質を用いた場合でも、冷却工程を入れることによって酸化銅のピークが見られなくなり、銅のピークが表れたことが確認された。詳しい実験内容および異なる溶質を用いた実験結果は当日報告する。

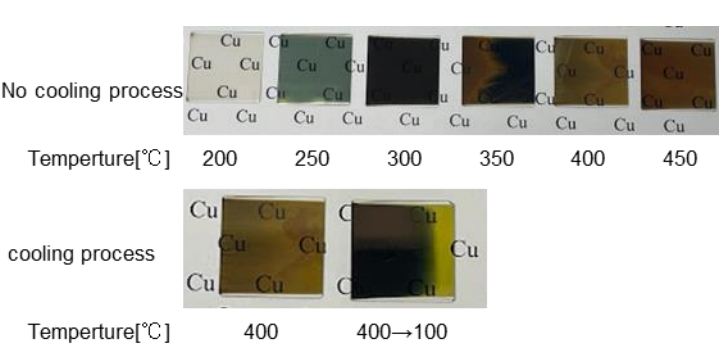


Fig.1 Image views of growth samples.

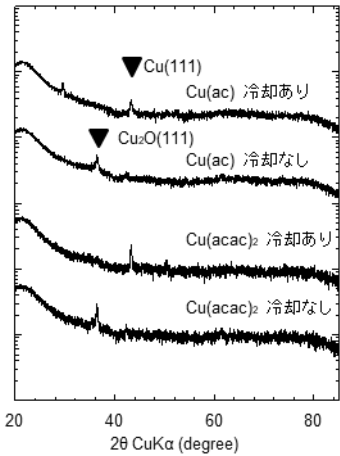


Fig.2 XRD patterns of Cu related thin films grown by mist CVD.

[1] 中曾根義晃, 高知工科大学卒業論文(2016)
[2] 福江雅, 高知工科大学卒業論文(2019)

真空蒸着法による CuBiI_4 薄膜の作製と評価

CuBiI_4 Thin Films Deposited by Vacuum Evaporation Method

中部大院工¹, ファインセラミックスセンター², [○]小川航輝¹, 中村陸駈¹, 村田秀信², 山田直臣¹

Chubu Univ.¹, JFCC², [○]K. Ogawa¹, R. Nakamura,¹ H. Murata,² N. Yamada¹

E-mail: n-yamada@isc.chubu.ac.jp

【緒言】 CuBiI_4 は、欠陥スピネル構造をとる三元系ヨウ化物であり、優良な光応答性から太陽電池の吸収層やフォトディテクタへの応用が期待される[1-3]。これまでに、 CuBiI_4 薄膜は専らスピコート法で作製されてきた[1-3]。真空プロセスによる CuBiI_4 薄膜の作製例はほとんどない。そこで本研究では、真空蒸着法による CuBiI_4 薄膜の作製に取り組んだ。

【実験】 CuBiI_4 薄膜は、二元蒸着法で 100°C に加熱したガラス基板上へ成膜した。成膜に先立ち、 CuI と BiI_3 のルツボ温度(T_{CuI} と T_{BiI_3})と蒸発量の関係を水晶振動子で調べた。次に、このデータに基づき、化学量論組成の CuBiI_4 薄膜が得られる条件を探った。結晶構造を X 線回折(XRD)法で、 Cu/Bi 比を蛍光 X 線(XRF)法で調べた。

【結果と考察】Fig. 1 は、ルツボ温度と蒸発フラックス量の関係である。例えば、 $T_{\text{CuI}} = 460^\circ\text{C}$ かつ $T_{\text{BiI}_3} = 260^\circ\text{C}$ で $\text{Cu/Bi} = 1$ になると予測されるが、成膜すると Bi 過剰組成($\text{Cu/Bi} = 0.81$)になった。 T_{CuI} と T_{BiI_3} を微調整した結果、 $T_{\text{CuI}} = 460^\circ\text{C}$ かつ $T_{\text{BiI}_3} = 240^\circ\text{C}$ にすると、 $\text{Cu/Bi} = 1.02$ の CuBiI_4 薄膜を得ることができた。

Fig. 2 の XRD パターンより、得られた薄膜は単相の CuBiI_4 であるとわかり、未反応の CuI や BiI_3 は検出されなかった。得られた CuBiI_4 薄膜は強く $\langle 111 \rangle$ 配向をしており、高指数の 444 ピークも観察された。つまり、低い基板温度でも、高い結晶性の物性評価に資する CuBiI_4 薄膜を成長させることができることがわかった。

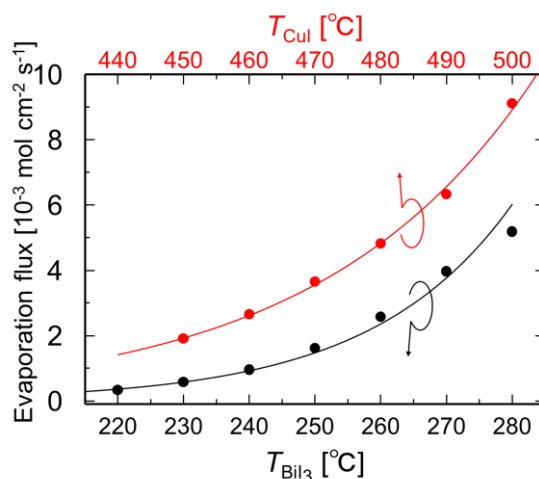


Fig. 1 Evaporation fluxes of CuI and BiI_3 as functions of T_{CuI} and T_{BiI_3} , respectively.

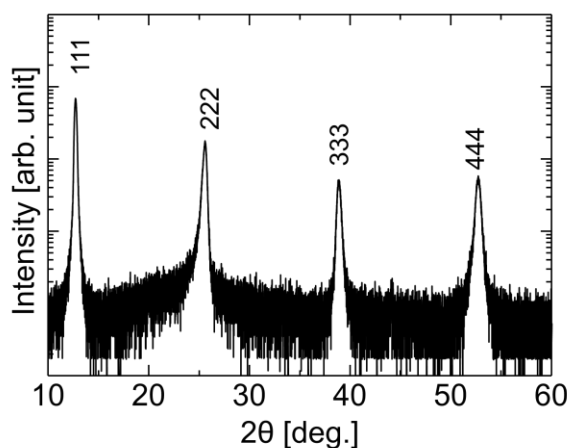


Fig. 2 XRD pattern of co-evaporated CuBiI_4 film.

【謝辞】本研究は科研費(23K23050)の助成を受けて実施された。

【参考文献】

- 1) Z. Hu et al., *ChemSusChem* **2018**, 11, 2930.
- 2) B. Zhang et al., *Sci. China Mater.* **2019**, 62, 519.
- 3) H. Yu et al., *Sustain. Energy Fuels* **2020**, 4, 2800

層状三元系窒化物 MgMoN_2 薄膜の固相合成

Solid-State Synthesis of Layered Ternary Nitride MgMoN_2 Films

東工大物質理工¹ [○](M2)細川 紳¹, 相馬 拓人¹, 吉松 公平¹, 大友 明¹

Tokyo Tech., Dept. Chem. Sci. Eng.¹

[○](M2)Shin Hosokawa¹, Takuto Soma¹, Kohei Yoshimatsu¹, Akira Ohtomo¹

E-mail: hosokawa.s.ad@m.titech.ac.jp

【はじめに】三元系窒化物である MgMoN_2 は、二次元 $2H\text{-MoN}_2$ 層の間に Mg イオンが挿入された層状構造[Fig. 1(a)左]を持つことが知られている[1, 2]. 第一原理計算ではナローギャップで高移動度の両極性半導体と予測されているが、三元系窒化物の組成制御の困難さから単結晶試料や薄膜合成が未だ実現されていない。そこで我々は、新たな薄膜作製手法として NH_3 気流下反応性固相エピタキシ[Fig 1(a)右]を開発し、 MgMoN_2 の薄膜化を検討したので報告する。

【実験】パルスレーザ堆積法により Al_2O_3 (0001)基板上に Mo_2N 前駆体薄膜を作製し (Step 1), Mg 金属粉末を加えた後 (Step 2), NH_3 気流下で熱処理を行った (Step 3). 残留 Mg 粉末は純水で洗浄除去した。得られた薄膜は X 線回折 (XRD) 測定から結晶構造を評価した。

【結果と考察】XRD プロファイルから、前駆体薄膜では[111]配向した Mo_2N 相からの明瞭な反射が確認され、熱処理により MoN 不純物を含みながらも[001]配向した MgMoN_2 相へと転換されたことがわかった[Fig 1(b)]. この結果は、本手法により MgMoN_2 の薄膜化に初めて成功したことを示している。講演では光学特性や輸送特性を含む MgMoN_2 の物性について議論する。

【参考文献】

[1] L. Wang *et al.*, *J. Mater. Chem.* **22**, 14559 (2012).

[2] P. K. Todd *et al.*, *ACS Mater. Lett.* **3**, 1677 (2021).

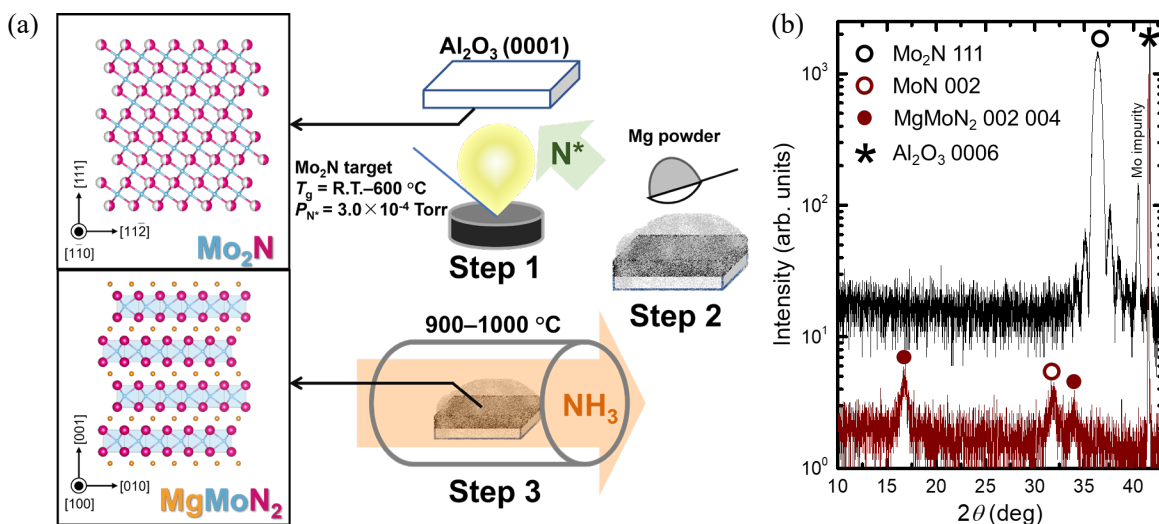


Fig. 1 (a) Schematic illustration of the three-steps growth method for MgMoN_2 films. Crystal structures of Mo_2N and MgMoN_2 are also shown. (b) XRD profiles for Mo_2N films after Step 1 (black) and MgMoN_2 films after Step 3 including water rinse (brown).

MnドーピングITOエピタキシャル成長膜の物性に対するSn濃度依存性

Sn-Doping Concentration Dependence of Physical Properties of Epitaxial Mn-Doped ITO Films

京大院人環¹, 日本学術振興会(特別研究員)², 京大国際高等教育院³ ○北川 彩貴^{1,2,3}, 中村 敏浩^{1,3}

Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto Univ.¹,

Japan Society for the Promotion of Science.², ILAS, Kyoto Univ.³

○Saiki Kitagawa^{1,2,3}, Toshihiro Nakamura^{1,3}

E-mail: kitagawa.saiki.75z@st.kyoto-u.ac.jp

【研究背景】スピントロニクス材料の一種として希薄磁性半導体が注目を集めている。本研究では、酸化物系希薄磁性半導体のMnドーピング酸化インジウムスズ(ITO: Indium Tin Oxide)薄膜に着目した。MnドーピングITO薄膜はITO薄膜にMnを少量添加した物質であり、 $10^{-4} \Omega\text{cm}$ オーダーの低い電気抵抗率と可視光領域での高い透過率に加えて室温下での強磁性を示す。¹⁾ 酸化インジウム薄膜に対するSnやMnなどのドーパントは、得られる薄膜の電子状態に変化を与え、その物性に大きな影響を与えるものと考えられる。²⁾ そこで、材料としての特性を向上させるためにドーパントと物性の相関関係を調査することは重要な課題となる。本研究では、MnドーピングITOエピタキシャル成長膜の物性に対するSn濃度依存性を評価することを目的として研究を遂行した。

【実験・結果】高周波マグネトロンスパッタリング法によって $\text{In}_{1.9-x}\text{Sn}_x\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.2$)の組成をもつ3種類のMnドーピングITO薄膜を、(111)の方角をもつイットリア安定化ジルコニア(Yttria Stabilized Zirconia: YSZ)単結晶基板上に作製した。

X線回折法によって各試料の結晶性を評価した結果、それぞれ基板の結晶方位に沿って成長していることが確認された。さらに、極点測定も行い、全ての試料においてエピタキシャル成長していることがわかった。紫外可視吸収分光測定によって各試料の透過スペクトルを取得し、透過性を評価した。

ホール効果測定によって各試料の電気輸送特性を評価した結果、Sn濃度の増加に伴って電気抵抗率が減少し、キャリア密度が単調に増加することが確認された。また、成膜した各試料に対する磁化測定の結果から、室温下での強磁性を示す磁気ヒステリシス曲線が全ての試料で観測された。Figure 1に示すように、Snドーピングによるキャリア密度の増加に伴って飽和磁化も増加することがわかった。飽和磁化とキャリア密度の相関を考えると、強磁性の発現機構として、遍歴電子によるキャリア誘起強磁性が関与していることが示唆される。

本研究から、MnドーピングITO薄膜のSn濃度は電気、光学および磁気特性に大きな影響を与える重要な要素となり、特にSn濃度が高い試料において良好な物性を示すことが明らかになった。

<参考文献> 1) S. Kitagawa and T. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **134**, 165302(2023).

2) D. Ootsuki, T. Ishida, N. Tsutsumi, M. Kobayashi, K. Inagaki, T. Yoshida, Y. Takeda, S. Fujimori, A. Yasui, S. Kitagawa, and T. Nakamura, *Phys. Rev. Mater.* **7**, 124601(2023).

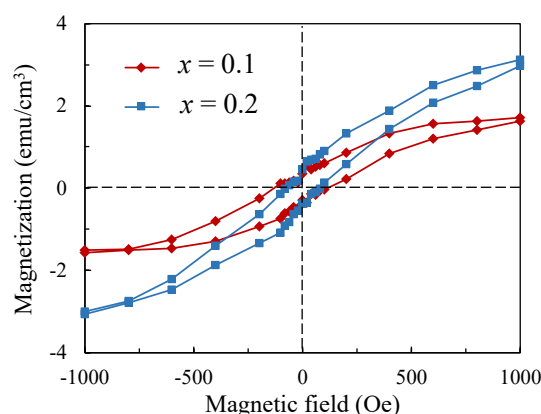


Fig.1. Magnetization vs applied magnetic field curves measured at 300K for the epitaxial Mn-doped ITO films.

金属イオンの界面局在化による二次元 ZnO ナノシートの完全選択合成

Selective Synthesis of 2D Zinc Oxide Nanosheet by Interfacial Localization of Metal Ions

北大総化院¹, 九大先端研², 北大電子研³, 北大理⁴

○(M1)松村竜之介¹, 風間勇太¹, 斉藤光², 松尾保孝^{1,3}, 奈須滉^{1,4}, 小林弘明^{1,4}, 岡紗雪^{1,3}

Narathon Khemasiri³, 蓬田陽平^{1,3}, 長島一樹^{1,3}

Chem. Sci. Eng., Hokkaido Univ.¹, IMCE, Kyushu Univ.², RIES, Hokkaido Univ.³, Sci., Hokkaido Univ.⁴

°R. Matsumura¹, Y. Kazama¹, H. Saito², Y. Matsuo^{1,3}, A. Nasu^{1,4}, H. Kobayashi^{1,4}, S. Oka^{1,3},

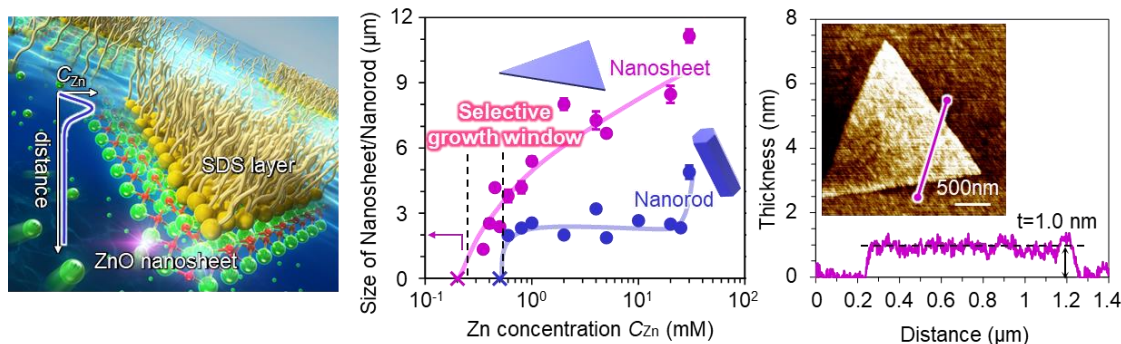
N. Khemasiri³, Y. Yomogida^{1,3} and K. Nagashima^{1,3}

E-mail: matsumura.ryunosuke.t8@elms.hokudai.ac.jp

【背景および目的】二次元金属酸化物ナノシートは、金属酸化物の材料特性（多彩な機能物性・耐熱堅牢性）と二次元結晶の柔軟性や制限ナノ空間などの構造特性を併せ持つ魅力的なナノ材料であり、新奇ナノエレクトロニクス/フォトニクスデバイス分野で注目を集めている。気液界面に配列した界面活性剤分子層をテンプレートとする“イオン層エピタキシー法(ILE 法)”は、広範な酸化物材料への適用可能性がある一方で、副生成物の生成は不可避なものとなっており、ナノシートのデバイス応用展開に向けて本質的な課題が存在していた。本研究では金属酸化物の代表材料である酸化亜鉛ナノシート(ZnO NSs)において、副生成物の形成メカニズムを明らかにすると共に ZnO NSs の完全選択合成の設計指針構築に成功したので報告する。

【実験方法】硝酸亜鉛六水和物とヘキサメチレンテトラミンを 2:1 のモル比で脱イオン水 15 mL に混合して成長溶液を調製した。Zn 濃度は 0.01-40 mM の範囲で変化させた。次いで、100 μ L のドデシル硫酸ナトリウム溶液(7mM in 酢酸エチル)を成長溶液表面に滴下し、2 時間静置後に 60-80°C、2 時間の条件において ZnO NSs の合成を行った後に、成長溶液表面に形成された ZnO NSs をディップコート法により Si/SiO₂ 基板に転写した。生成物の形状、結晶構造、化学組成は SEM、AFM、XRD、TEM、EDS、XPS を用いて評価した。

【結果および考察】既報の合成条件(Zn 25 mM 60°C, Small 16, 2005520 (2020))で合成を行った所、多量の副生成物の形成が確認された。副生成物に対する各種トリートメント(O₂ プラズマ照射/酸処理)、組成解析の結果から、副生成物は不完全に反応した Zn 化合物であることが明らかになった。実際に合成温度を 80°C まで上昇させた際には、反応が完全に進行し副生成物はナノロッド(NRs)形状へと変化することが確認された。核形成理論に基づく選択成長の可能性探索として、Zn 濃度を系統的に変化させた所、NSs・NRs 間で臨界核形成濃度の差異は見られなかったが、Zn 濃度の減少に伴って副生成物である NRs の発生が急激に抑制されることが分かった。そこで、更に気液界面近傍における界面活性剤の分布を制御し、Zn イオンの界面局在化を試みた所、NSs・NRs の臨界核形成濃度の差異に由来するナノシート選択的合成条件窓“Selective Growth Window”の発現が確認された。本設計指針に基づき、Zn 濃度を精密制御した結果、副生成物のない清浄な厚さ 1 nm 以下の ZnO NSs の完全選択合成に成功した。本研究で構築した選択合成の設計指針は、多種多様な金属酸化物材料の二次元ナノシート化やそのデバイス応用展開に向けて重要な基盤技術になると期待される。



Figures: ILE 法概念図(左図), NSs/NRs の臨界核形成濃度比較(中央図), ZnO NS の厚さ評価

GZO/AZO 積層構造熱線反射膜に関する研究

Research on GZO/AZO Multilayer Structure Heat Ray Reflective Film

大阪産大院工, °(M2) 桑田 龍一, 青木 孝憲, 入江 満

Osaka Sangyo University, °Ryuichi Kuwata, Takanori Aoki, Mitsuru Irie

E-mail: s23ml03@ge.osaka-sandai.ac.jp

1. はじめに

窓の断熱性能を向上させるために、銀をベースとした低放射ガラス(Low-E ガラス)が研究されている。熱線を反射することで、夏の流入熱量および冬の流出熱量を減らし、建物の消費エネルギーの削減に大きく貢献することができる。しかしながら、反射率を上げるためには銀層を厚くする必要があり、その場合、可視光をも反射してしまい、室内が暗くなってしまう問題がある。

本研究では、酸化亜鉛系材料(GZO : Ga 添加 ZnO、AZO : Al 添加 ZnO)を用いて透明導電膜の高キャリア密度による赤外領域のプラズマ反射現象に着目し、可視領域では高い透過特性を持ち、赤外領域では高い反射特性を持つ熱線反射膜への応用を検討した^[1]。また、これまでに GZO 単層構造の熱線反射膜においての評価を行っており、膜厚を厚くすることにより赤外領域での反射率の向上が見られた。しかし、膜厚の上昇による可視領域での透過率の減少が問題となった。そこで、GZO より高い可視透過性能を持つ AZO を積層させることで、透過率の改善を検討した。

2. 実験条件

成膜には、RF マグネトロンスパッタリング装置(島津製作所 : HSR-552A)を用いた。Table 1 に成膜条件を示す。ターゲットには、GZO(5.5wt.%)、AZO(4.0wt.%)の焼結体を使用した。GZO 単層サンプルと GZO の上に AZO を成膜した積層サンプルを作成し評価を行った。サンプルは膜厚 1320nm(GZO 単層構造は 1320nm、GZO/AZO 構造は GZO : 1250nm、AZO : 70nm)の薄膜をガラス基板上に成膜した。透過率は、自記分光光度計(日立製、U-4100)で測定した。

Table 1 Deposition Conditions.

Deposition System	RF Sputtering
Target	GZO (5.5wt.%) AZO (4.0wt.%)
Gas Pressure	0.2 [Pa]
Substrate Temperature	100 [°C]
PF Power	200 [W]
Ar Gas Flow Rate	10 [sccm]
Film Thickness	1320 [nm]
Glass substrate	Corning #1737
Base Pressure	~1×10 ⁻⁴ [Pa]

3. 実験結果

Fig.1 に GZO 単層と GZO/AZO 積層構造の透過率測定結果を示す。GZO 単層では可視光平均透過率(380~780nm)は 84.9%、GZO/AZO 構造では 86.8%という結果が得られた。また、赤外領域(780nm 以降)においては、積層構造は単層に比べ、より低い透過率が得られた。

4. まとめ

GZO に AZO を積層することで、可視光平均透過率を高めることができた。それによって GZO 層を厚くすることができ、より多くの熱線を反射させることが期待できる。

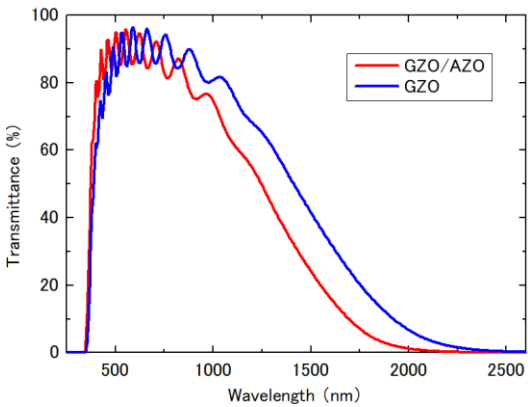


Fig 1. Transmittance measurement results of GZO single layer and GZO/AZO structure.

[1] S. Ohashi, T. Aoki, A. Suzuki, J. Vac. Soc. Jpn. 55, No.10, pp.451-453(2010).

グラフェンナノリボンからなる構造規定触媒の開発

Study on catalysts with defined structure based on graphene nanoribbon

原子力機構 ○矢野 雅大, 保田 諭

JAEA, °Masahiro Yano, Satoshi Yasuda

E-mail: yano.masahiro@jaea.go.jp

燃料電池は、水素と酸素の電気化学反応によって電気を得ることができ、カーボンニュートラル実現のためのクリーンなエネルギー源として注目されている。この電極触媒には白金といった高価で資源的制約がある貴金属が用いられているため、代替触媒の開発が急務となっている。近年、遷移金属と窒素、炭素からなる M-N-C 構造(M= 遷移金属)が、白金に匹敵する酸素還元活性を有することが報告され、燃料電池の代替触媒として注目されている。しかし、既存の作製法は、主に原料の混合加熱により作製しているため、触媒活性点となる M-N-C 構造の数量やその構造を厳密に制御して作製することは困難である。その結果、十分な活性能を得ることができておらず、触媒活性点の構造とその数量を制御して作製する新たな手法を確立することが求められている。本研究では、M-N-C 構造のモデル触媒となりうるグラフェンナノリボン(GNR)に着目し、これまでの合成手法[1]を用いて構造規定された M-N-C 構造を作製する技術の確立を試みた。

Au(111)上に作製したグラフェン上で、窒素構造を含まない GNR と窒素を含む N-GNR を合成することで、構造が規定された触媒を作製した。また、それぞれの触媒について電気化学的手法により酸素還元活性について評価を行った。図 1 は Au(111)上グラフェンの上で GNR を合成した後の LEED 像であり、グラフェンの回折パターンをつなぐリング状の回折像が観測された。これは、グラフェンと等価な単位格子サイズである GNR がグラフェン上でランダムな配向で形成されたことを示す。この手法で作製した GNR と N-GNR の酸素還元活性を計測したところ、N-GNR の還元ピークは GNR のそれと比較して 0.2 V 程度、正電位側にシフトし、活性能が改善することが明らかになった(図 2)。これはグラフェン端の窒素置換基が活性サイトとして機能していることを示す。以上、GNR をベースにした構造が規定された触媒作製技術の基礎を築いた。

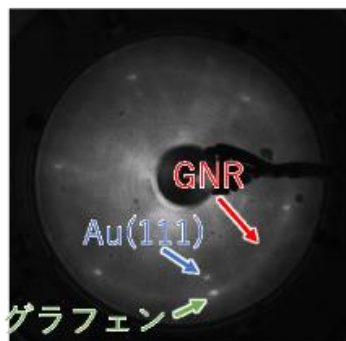


図 1. GNR 触媒の LEED 像.

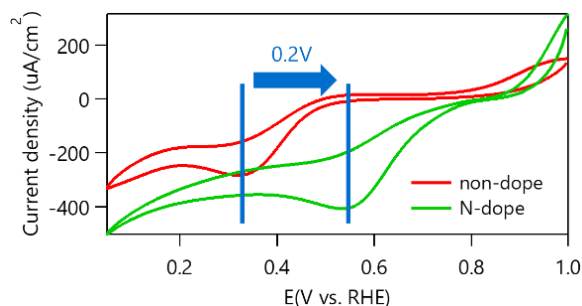


図 2. GNR 触媒のサイクリックボルタモグラム. (O₂ saturated 0.1M KOH)

[1] M. Yano *et al.*, *RSC Adv.* **13** (2023) 14089.

6 薄膜・表面 | 一般セッション(口頭講演): 6.4 薄膜新材料

[17a-C301-1~10] 6.4 薄膜新材料

[17a-C301-1]

ペロブスカイト型 SrCeO_3 薄膜のトポケミカルフッ化反応○中野 歩花¹、萩原 美紅¹、片山 司²、廣瀬 靖³、近松 彰¹ (1.お茶大理、2.北大電子研、3.都立大理)

[17a-C301-2]

蛍石型構造 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ エピタキシャル薄膜のフッ化物イオン伝導性○萩原 美紅¹、中野 歩花¹、福士 英里香²、大口 裕之²、片山 司³、廣瀬 靖⁴、近松 彰¹ (1.お茶大理、2.芝浦工大理工、3.北大電子研、4.都立大理)

[17a-C301-3]

電池応用を目指した LiBH_4 薄膜の評価○(D)福士 英里香¹、戸澤 拓海¹、大口 裕之¹ (1.芝浦工大理工)

[17a-C301-4]

エピタキシャル薄膜を用いたLiH物性制御

○大脇 一真¹、宗房 幸太¹、原田 尚之²、大口 裕之¹ (1.芝浦工大理工、2.物材研)

[17a-C301-5]

水素感応層を有する光学キャビティセンサにおける水素応答

○山根 治起¹、梁瀬 智¹、高橋 幸希²、世古 暢哉²、重村 幸治² (1.秋田産技センター、2.Tianma Japan)

[17a-C301-6]

 MgH_2 薄膜の高品質化をもたらすラジカル水素供給条件の検討○(M2)下萬 祐暉¹、宗房 幸太¹、磯田 洋介²、間嶋 拓也³、菅 大介²、原田 尚之⁴、大口 裕之¹ (1.芝浦工大理工、2.京大化研、3.京大院工、4.物材機構)

[17a-C301-7]

マルチターゲットを利用したPtナノ粒子埋め込み希土類ニッケル酸化物薄膜の作成と水素吸蔵特性

○(M2)下山 紘平¹、服部 梓¹、李 好博¹、田中 秀和¹ (1.阪大産研)

[17a-C301-8]

第16元素ドーピングによる CuI の導電性増大○豊田 真秀¹、安藤 誠人¹、村田 秀信²、山田 直臣¹ (1.中部大院工、2.ファインセラミックスセンター)

[17a-C301-9]

Mist CVD法を用いた(001) SrTiO_3 基板上 Cu_3N 成長○(M1)月岡 知里¹、吉田 将吾¹、杉田 直樹¹、永井 裕己¹、尾沼 猛儀¹、本田 徹¹、山口 智広¹ (1.工学院大)

[17a-C301-10]

トンネルFET用 $\text{Ti}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}_{1.3}$ の電子物性のp型Si基板キャリア濃度依存性の検討○(M1)小川 健太^{1,2}、知京 豊裕²、小椋 厚志^{1,3}、長田 貴弘^{2,1} (1.明大理工、2.NIMS、3.明大MREL)

ペロブスカイト型 SrCeO_3 薄膜のトポケミカルフッ化反応

Topochemical fluorination of perovskite SrCeO_3 thin films

お茶大理¹, 北大電子研², 都立大理³

○(M1)中野歩花¹, 萩原美紅¹, 片山司², 廣瀬靖³, 近松彰¹

Ochanomizu Univ.¹, Hokkaido Univ.², Tokyo Metropolitan Univ.³

○A. Nakano¹, M. Hagiwara¹, T. Katayama², Y. Hirose³, and A. Chikamatsu¹

E-mail: g2440636@edu.cc.ocha.ac.jp

【序論】遷移金属酸化物へのフッ素ドーピングは、電気・磁気・光・イオン伝導などの新たな物性を見出す上で有用なアプローチである。その中でも、フッ素樹脂をフッ素源としたトポケミカルフッ化反応は他のフッ素試薬より安全性が高く、還元的フッ化反応が可能であることから注目されている¹⁾。本研究では、ペロブスカイト型 BaBiO_3 薄膜のトポケミカルフッ化反応の先行研究²⁾をもとに、結晶構造やカチオン価数の類似性からペロブスカイト型 SrCeO_3 薄膜でもフッ素ドーピングが可能であると考え、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)をフッ素源として SrCeO_3 薄膜のトポケミカルフッ化反応を行った。反応温度や反応時間を変えることで、結晶構造変化や反応の様子を調べた。

【実験手法】 SrCeO_3 前駆体薄膜は、 SrTiO_3 (100)基板上にパルスレーザー堆積法で製膜した。トポケミカルフッ化反応は、 SrCeO_3 前駆体薄膜を PVDF とともに管状炉内で Ar 雰囲気下で加熱することで行った。フッ化は、反応時間固定で反応温度を 100–550 °C 変化させた場合と、温度固定で反応時間を 1–12 時間と変化させた場合で行った。作製した薄膜を X 線回折(XRD)、X 線光電子分光(XPS)、エネルギー分散型 X 線分析(EDS)により評価した。

【結果・考察】Fig.1 の X 線回折測定の結果から、200 °C までは薄膜のピーク位置が前駆体と変化せず、ペロブスカイト構造を保つことがわかる。250 °C、300 °C の反応では、それまでのピークに加え低角側に新たなピークが出現した。このピークは蛍石構造を示しており、250–300 °C 付近では構造が混合している様子が確認された。350 °C 以上では、ペロブスカイト構造のピークは消失し、完全に蛍石構造へと変化した。

また、250 °C でフッ化した薄膜において、深さ分解 X 線光電子分光測定により、Ce 価数が界面付近では Ce^{3+} 、表面付近では前駆体と同じ Ce^{4+} であることが確認された。またエネルギー分散型 X 線分光法測定より、混合構造での薄膜中のフッ素は界面近傍に多く存在することが観測された。これらの結果は、トポケミカルフッ化反応が界面から進むことを示している。

【参考文献】

- 1) H. Yamamoto *et. al.*, Inorg. Chem. **62**, 2116 (2023).
- 2) A. Chikamatsu *et. al.*, ACS Omega **3**, 13141 (2018).

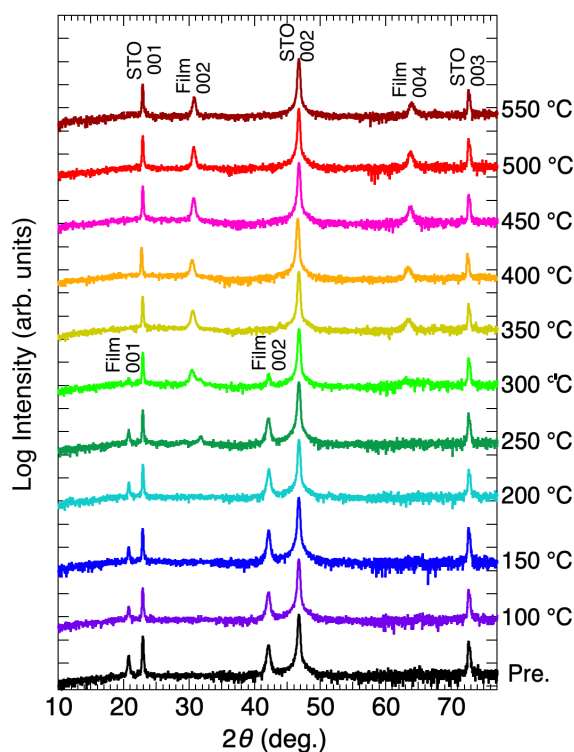


Fig.1 : XRD patterns of SrCeO_3 precursor thin film and thin film fluorinated in 1 h.

螢石型構造 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ エピタキシャル薄膜のフッ化物イオン伝導性

Fluoride ion conductivity of $\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ epitaxial thin films

お茶大理¹, 芝浦工大理工², 北大電子研³, 都立大理⁴

○萩原美紅¹, 中野歩花¹, 福士英里香², 大口裕之², 片山司³, 廣瀬靖⁴, 近松彰¹

Ochanomizu Univ¹, Shibaura Institute of Technology², Hokkaido Univ³, Tokyo Metropolitan Univ⁴

○M Hagiwara¹, A Nakano¹, E Fukushi², H Oguchi², T Katayama³, Y Hirose⁴, A Chikamatsu¹

E-mail: g2440637@edu.cc.ocha.ac.jp

【序論】蓄電装置が欠かせない現代社会において、最も主流の電池材料であるリチウム二次電池の地政学的リスクが問題視されており、新しい二次電池の開発需要が高まっている。様々な代替電池が提案される中、広い電位窓と高いエネルギー密度を持ち、埋蔵量が豊富である「フッ化物イオン」を電荷移動イオンとして利用したフッ化物イオン電池が注目されている¹⁾。本研究では、フッ化物イオン伝導体として知られる螢石型構造のセリウムフッ化物²⁾に着目し、トポケミカルフッ化反応を用いて $\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ エピタキシャル薄膜を作製してフッ化物イオン伝導性を調べた。

【実験手法】 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ 薄膜は、前駆体となる SrCeO_3 薄膜をパルスレーザー堆積法で作製し、それをポリフッ化ビニリデンを用いたトポケミカル反応でフッ化させて作製した。X 線回折 (XRD) による結晶構造解析、X 線光電子分光 (XPS)、X 線吸収分光 (XAS)、エネルギー分散型 X 線分光 (EDS) による化学組成解析を通して適切なフッ化条件を調べた。作製した $\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ 薄膜のイオン伝導性は楕円金電極を用いた交流インピーダンス法により測定した。

【結果・考察】XRD、XPS、EDS による結晶構造解析と組成解析を行い、1 時間、773 K で SrCeO_3 前駆体にトポケミカルフッ化反応を施すと螢石型構造の $\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ エピタキシャル薄膜が得られることを確認した。Fig.1 に $\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ 薄膜のナイキストプロットを示す。473~673 K の範囲で、半円状のナイキストプロットが観測された。このナイキストプロットからイオン伝導度を算出した結果を Fig.2 に示す。 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ 薄膜のフッ化物イオン伝導度は、既知のフッ化物イオン伝導体³⁾と比較しても十分高いことが示された。以上の結果は、 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ がフッ化物イオン電池の固体電解質として有用であることを示している。

【参考文献】

- 1) M. Nowroozi *et al.*, J. Mater. Chem. A **9**, 5980 (2021).
- 2) T. Takahashi *et al.*, J. Electrochem. Soc. **124**, 280 (1977).
- 3) N. I. Sorokin and B. P. Sobolev, Crystallogr. Reports **52**, 842 (2007).

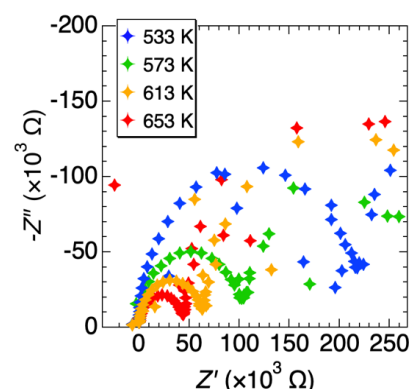


Fig.1: Nyquist plots of the $\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{F}_{2.5}$ epitaxial thin film.

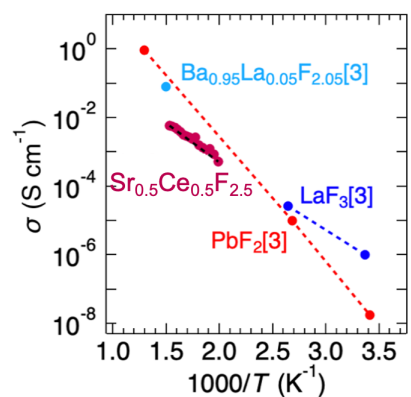


Fig.2: Fluoride ionic conductivity of various fluoride materials.

電池応用を目指した LiBH_4 薄膜の評価

Evaluation of ionic conductivity of LiBH_4 thin film for battery application

芝浦工大理工¹ ○(D) 福士 英里香¹, 戸澤 拓海¹, 大口 裕之¹

Shibaura Tech.¹, °Erika Fukushi¹, Takumi Tozawa¹, Hiroyuki Oguchi¹

E-mail: mc22029@shibaura-it.ac.jp

【緒言】次世代電池として注目される全固体 Li 電池の実用化の鍵は固体電解質である。そして近年、新規固体電解質として、 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超える高い Li イオン伝導率を示す錯体水素化物 LiBH_4 に関心が集まっている[1, 2]。我々はこれまで、この LiBH_4 の薄膜合成に成功し[3]、さらに、 LiBH_4 薄膜を応用した全固体 Li 電池の開発にも取り組み始めた[4]。しかし、全固体 Li 電池を正常に動作させるには至っておらず、電池動作の鍵を握る LiBH_4 薄膜についての理解を深める必要がある。そこで本研究では、これまで検討が不十分であった LiBH_4 薄膜の形状、合成条件による伝導特性の変化、および Li 負極に対する電気化学的安定性を評価した。

【実験】 LiBH_4 薄膜は、赤外レーザー蒸着法により背圧約 $1.0 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ の真空チャンバーにて室温～ 150°C に加熱した $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 単結晶基板上に合成した。ターゲットには、赤外吸収剤として Si 粉末を 10 wt%混合した LiBH_4 粉末の圧粉ペレットを使用した。得られた膜の表面形状は光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡 (SEM) にて、結晶性・配向性は X 線回折 (XRD) 測定にて、Li イオン伝導率は Au を電極として交流インピーダンス測定にて評価した。また、Li を電極として Li めっき／剥離試験を行い、電気化学的安定性を評価した。

【結果】Fig.1 に室温および 150°C ($T_s = \text{RT}, 150^\circ\text{C}$) で合成した LiBH_4 薄膜の断面 SEM 像を示す。室温で合成した膜は、 150°C で合成した膜に見られた島が抑制されて平坦性が向上していた。よって、室温成膜により、界面設計に適した平坦膜が得られることがわかった。

Fig.2 に LiBH_4 薄膜の Li イオン伝導率を示す。通常 LiBH_4 は 110°C 程度で相転移 (斜方晶 (低温) から六方晶 (高温)) すると知られているが、室温合成した本研究の LiBH_4 薄膜は 90°C 付近で相転移を起こし、それに伴って高イオン伝導率を示した。ただし六方晶の伝導率は 150°C 合成試料よりやや低くなっていた。合成時の基板温度と相転移温度の相関についての詳細は現在調査中である。

最後に、室温合成した LiBH_4 薄膜の Li めっき／剥離試験を行ったところ、100サイクル後も挙動は変わらず、Li 金属に対して安定であることが分かった (図は省略)。したがって我々の LiBH_4 薄膜は金属 Li を負極とする高容量電池開発に適したものであることが分かった。

[1] *Appl. Phys. Lett.* **91**, 224103 (2007). [2] *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 894 (2009). [3] *ACS Appl. Electron. Mater.* **1**, 1792 (2019). [4] 第71回応用物理学会春季学術講演会, 23a-P07-12 (2024).

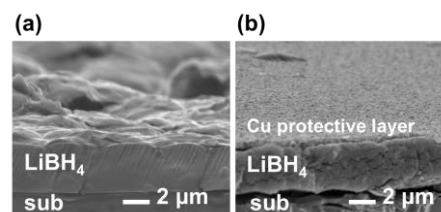


Fig.1 Cross-sectional SEM image of LiBH_4 thin film. (a) $T_s = \text{RT}$. (b) $T_s = 150^\circ\text{C}$.

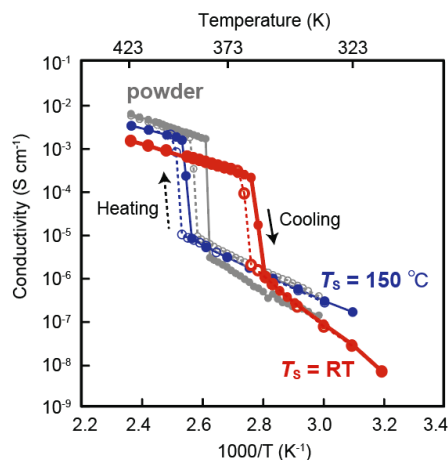


Fig.2 Temperature dependence of Li ion conductivity of LiBH_4 thin films grown at RT and 150°C .

エピタキシャル薄膜を用いた LiH 物性制御

Control of physical properties of LiH using epitaxial thin films

芝浦工大理工¹, 物材研² ○(M2)大脇 一真¹, 宗房 幸太¹, 原田 尚之², 大口 裕之¹Shibaura Tech.¹, NIMS², ○Kazuma Owaki¹, Kota Munefusa¹, Takayuki Harada², Hiroyuki Oguchi¹

E-mail: mc23009@shibaura-it.ac.jp

【緒言】金属水素化物は、最小かつ最軽量である水素に起因する特殊な物性を示す魅力的な物質群である。このような、金属水素化物の基礎物性研究とデバイス応用を進展させるために、我々はこれまで高品質な金属水素化物薄膜合成に挑戦し、成功してきた[1-3]。本研究では、エピタキシャル薄膜を利用して金属水素化物の物性を制御できることを実証するために、従来の 100 配向した試料とは異なる 111 配向の LiH エピタキシャル薄膜を作製し、それらの Li イオン伝導率を評価した。

【実験】背圧 1.0×10^{-8} Torr の真空チャンバーにて、ラジカル反応性赤外レーザー蒸着法により、Pt 櫛歯電極を蒸着した MgO (111)基板を 150 °Cに加熱し、薄膜を成長させた。ターゲットには LiH 粉末を一軸加圧して作製したペレットを使用した。得られた膜のイオン伝導率は交流インピーダンス測定にて評価し、MgO(100)上に成膜した LiH 薄膜の Li イオン伝導率との比較を行った。

【結果】Fig.1 は、MgO(111)基板上に成長した LiH 薄膜のインピーダンス測定で得られた cole-cole プロットである。高周波領域に現れた粒内伝導に相当する半円に加えて、低周波領域に電極界面でのイオン拡散に相当する直線が得られており、この LiH 膜が Li イオン伝導体であることが確認された。直流測定では時間経過とともに電流値が低下しており、この結果も Li イオン伝導性を示していた (Fig2)。

Fig.3 にはインピーダンス測定により得られた LiH 薄膜の Li イオン伝導率を示す。MgO(100)と MgO(111)基板上の膜を比べると、後者の方が、イオン伝導率が 120 °Cで約 35 倍程度高く、また活性化エネルギーが 4 分の 1 程度低下していた。岩塩型構造を取る LiH においては Li 面と H 面が[111]面に交互に積み重なっている。今回のイオン伝導率の増大および活性化エネルギーの減少は、Li から成る(111)面において Li イオンの伝導が高速化する可能性を示唆している。詳細は調査中である。

[1] 下萬祐暉 他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 21a-P03-2. [2] 森史弥 他, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-PA09-4. [3] 宗房幸太 他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 21p-D903-3

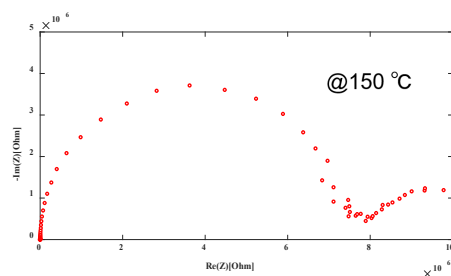


Fig.1 Cole-cole plot of a LiH thin film on a MgO(111) substrate.

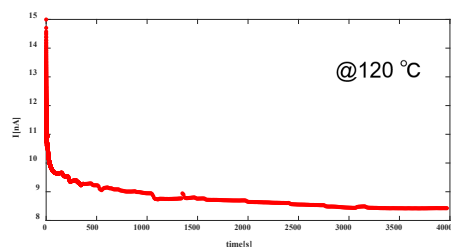


Fig.2 DC profile of a LiH thin film on a MgO(111) substrate.

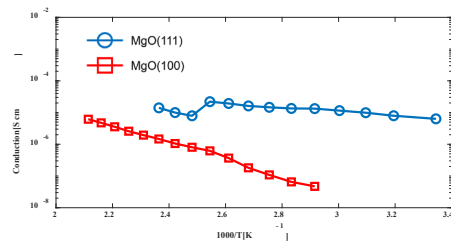


Fig.3 Li-ion conductivity of LiH thin film on MgO(111) and MgO(100) substrates.

水素感応層を有する光学キャビティセンサにおける水素応答

Hydrogen gas reaction in optical cavity type of sensor elements

秋田県産業技術センター¹, Tianma Japan(株)² ○山根 治起¹, 梁瀬 智¹,

高橋 幸希², 世古 暢哉², 重村 幸治²

Akita Ind. Tech. Center¹, Tianma Japan, Ltd.², ○H. Yamane¹, S. Yanase¹,

K. Takahashi², N. Seko², K. Shigemura²

E-mail: yamane@aitc.pref.akita.jp

脱炭素社会「カーボンニュートラル」の実現に向けて、水素エネルギーへの期待が高まっている。ただし、爆発の危険性が高い水素の利活用には、安定かつ信頼性の高い水素センサが不可欠である。我々は、水素感応性を有する光学積層膜(キャビティセンサ)において、幅広い濃度にあわせて水素を選択的に検知できることを報告している[1]。本研究では、光学キャビティ水素センサの水素応答について、放射光計測を用いて調査した。

光学キャビティセンサは、[水素感応層/光干渉層/ハーフミラー]/透明基板を基本構造として、水素感応層の水素反応にともなう光学特性の変化を、計測光を基板裏面から照射して検知する。水素感応層は、全反射ミラーとしても機能し、[表面触媒層/水素透過層/水素反応層]で構成される。図1に、スパッタ法によって作製したセンサ素子の断面 TEM 写真を示す。[Pt(5)/PdCuSi(100)/PdAu(30)/Al-doped ZnO(64)/Ta(6); unit nm]積層膜で構成され、[Pt/PdCuSi/PdAu]が水素感応層を担う。

本積層膜の水素応答を把握するため、水素感応部を構成する各層、ならびに、センサ素子について、水素雰囲気下での結晶構造(BL8S1:XRD)および化学結合状態(BL11S2:XAFS)を、放射光施設「あいしシンクロtron光センター」にて評価した。最初に、水素反応層として用いている Pd₅₀-Au₅₀(at%)合金膜の水素応答について調査した。図2に、[Pt(5nm)/PdAu(50nm)/AZO(50nm)]積層膜のXRD測定の結果を示す。PdAu膜は、fcc(111)結晶配向を有しており、水素ガス(H₂/N₂=4%)の暴露によって、膜面垂直方向の原子面間隔が約0.6%増加した。ただし、膜面内方向のXRDプロファイルには変化は見られず、また、XAFS測定からは、100%-H₂暴露によっても、化学状態に明瞭な違いは確認されなかった。PdAu合金膜の水素反応は、水素原子の格子侵入による異方的な格子膨張と結論付けられた。一方、PdCuSi膜はアモルファス構造を有しており、水素暴露によって結晶構造および化学状態に変化は見られなかった。最後に、図1に示した積層膜について、水素およびメタンガス雰囲気下にてXRD測定を行い、Pt, PdCuSi, PdAuが、それぞれ、触媒層、水素透過層、水素反応層として機能していることを確認した。

本研究は、令和5年度 仙台市既存放射光施設活用事例創出事業の助成を受けて実施した。

[1] 山根他, 電気学会論文誌 E **144**, 117 (2024).

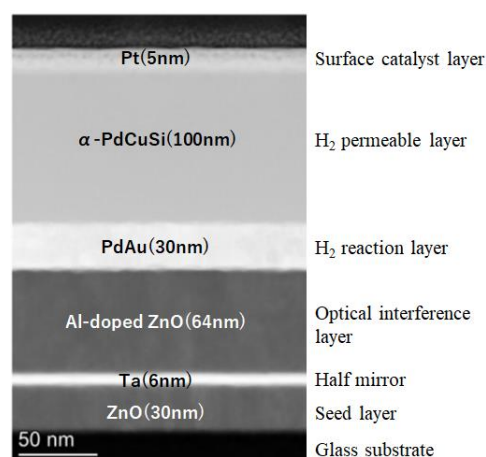


Fig. 1. TEM image of optical cavity type of hydrogen sensor element.

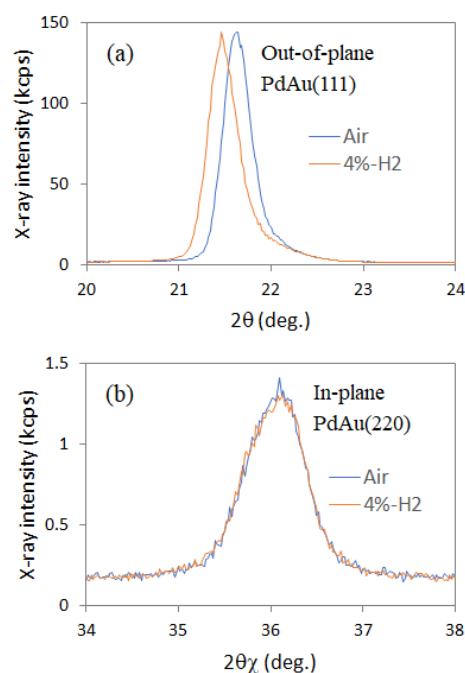


Fig. 2. (a) Out-of-plane and (b) in-plane XRD profiles for PdAu stacked film.

MgH₂ 薄膜の高品質化をもたらすラジカル水素供給条件の検討

Investigation of radical hydrogen supply conditions to grow high quality MgH₂ thin films

芝浦工大理工¹, 京大化研², 京大院工³, 物材機構⁴

○(M2)下萬祐暉¹, 宗房幸太¹, 磯田洋介², 間嶋拓也³, 菅大介², 原田尚之⁴, 大口裕之¹

Shibaura Tech.¹, ICR, Kyoto Univ.², Kyoto Univ.³, NIMS⁴

○Y. Shimoman¹, K. Munefusa¹, Y. Isoda², T. Majima³, D. Kan², T. Harada⁴, and H. Oguchi¹

E-mail: mc23023@shibaura-it.ac.jp

【緒言】金属水素化物は高温超伝導やヒドリド伝導などの水素に由来する物性を示し得る機能性材料である。その潜在性を引き出すため、我々はこれまで、独自のラジカル水素反応性赤外レーザー蒸着法を用いて金属水素化物薄膜を合成してきた[1][2]。今後、水素化物の物性開発研究やデバイス応用に進むためには、金属と水素の反応が十分に進行しない場合に起こる金属析出を低減させる必要がある。また、他の無機材料と比べると低い水素化物薄膜の結晶性の向上も望まれる。そこで本研究では、我々の過去の研究では金属析出が顕著であり、また結晶性の低かった MgH₂ 薄膜[3]に対して、その高品質化に適した合成条件を見出すために、成膜時のラジカル水素の供給量を変化させて成膜実験を行った。

【実験】背圧 10⁻⁸ Torr の真空チャンバーにて、ラジカル水素反応性赤外レーザー蒸着法により 100 °C に加熱した MgO(100) 基板の上に MgH₂ 薄膜を成長させた。ラジカル水素は W フィラメント上に分圧 1.0×10⁻³~2.0×10⁻² Torr の水素ガスを流して発生させた。ターゲットには MgH₂ 粉末を圧粉したペレットを使用した。得られた薄膜の結晶情報は X 線回折(XRD)にて、膜中の水素の深さ分布は弾性反跳粒子検出法(ERDA)にて評価した。

【結果】Fig.1 に異なる水素ガス分圧 P_{H_2} で堆積した薄膜の XRD 2θ/θ 回折パターンを示す。 P_{H_2} を低下させると MgH₂ の 110 回折ピーク強度が増大していた。また Fig2 に示す 110 回折ピークのロッキングカーブは、その半値幅が 1.4°から 0.79°へと減少していた。これらの結果から、意外なことに、 P_{H_2} を低下させてラジカル水素供給量を減らすと MgH₂ の結晶性が向上することが分かった。ただし低 P_{H_2} では金属 Mg のピークが目立った(Fig. 1)。公演当日は以上の結果を説明する膜成長メカニズムを解説する予定である。

ERDA により得られた水素濃度プロファイル(省略)は膜厚方向に対して一定の強度を示しており、膜内で水素が均一に分布していることが分かった。また、 P_{H_2} の低下とともに強度が単調に減少しており、ラジカル水素供給不足が深刻になることも分かった。

[1] 宗房幸太 他, 第 83 応用物理学会秋季学術講演会, 20p-C302-8, [2] E. Fukushi, et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, 7(7), 2579-2592 (2024), [3] 下萬祐暉 他, 第 84 応用物理学会秋季学術講演会, 21a-P03-2

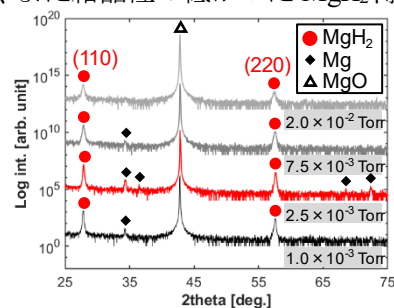


Fig. 1 The 2θ/θ XRD patterns of MgH₂ thin films on MgO(100) substrate.

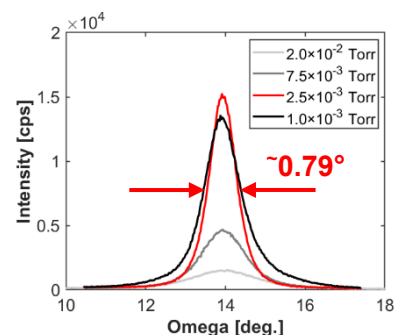


Fig. 2 The XRD rocking curve at MgH₂ (110).

マルチターゲットを利用した Pt ナノ粒子埋め込み 希土類ニッケル酸化物薄膜の作成と水素吸蔵特性

Preparation of rare-earth nickel oxide thin films with embedded Pt nanoparticles
using multi-target deposition and their hydrogen storage properties

阪大産研, ○(M2) 下山 紘平, 服部 梓, 李 好博, 田中 秀和

SANKEN, Osaka Univ., °Kohei Shimoyama, Azusa N. Hattori, Haobo Li, Hidekazu Tanaka

E-mail: shimo77@sanken.osaka-u.ac.jp

希土類ニッケル酸化物 ReNiO_3 ($\text{Re} =$ 希土類元素, ReNO) は、Pt の触媒効果を利用した水素ドーピングにより最大約 8 桁の電気抵抗の上昇を示す[1, 2]ことから、高密度に Pt ナノ粒子を埋め込んだ ReNO 薄膜は高い水素吸蔵特性が期待される。リソグラフィー技術を利用せず Pt ナノ粒子を埋め込み可能な ReNO 薄膜の自己組織化成長を、我々は ReNO と Pt を混合させたターゲットを用いたパルスレーザ堆積 (PLD)法によって実現してきた[3, 4]。 ReNO 薄膜内の埋め込まれた Pt ナノ粒子構造 (粒径、密度) を任意に制御し高密度に分散させることが出来れば水素吸蔵特性の向上が期待されるが、これまでの作成法では Pt ナノ粒子の高密度分散は困難であった。そこで今回は、 NdNiO_3 と PtO_2 の混合ターゲットから、 NdNiO_3 と PtO_2 のマルチターゲットに変更した薄膜形成を行うことで、Pt ナノ粒子を高密度に埋め込んだ NdNiO_3 薄膜を作成し、Pt ナノ粒子構造依存性及び水素吸蔵特性の評価を行った。

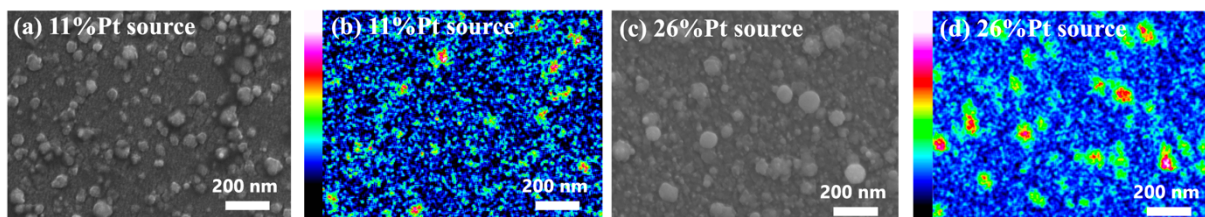


Figure 1: (a, c) The SEM image and (b, d) the corresponding EDS mapping (Pt) for Pt nanoparticle embedded NNO thin film prepared by the compound targets with 11% and 26% Pt source content.

NdNiO_3 (NNO)ターゲットには Nd_2O_3 、 NiO 粉末を 1:1.5 (モル比) で混合した焼結体、Pt ターゲットにはプレスした PtO_2 粉末を用意し、単結晶 $\text{LaAlO}_3(100)$ 上に、PLD 法 (ArF : $\lambda = 193 \text{ nm}$)で各ターゲットへの照射数を制御して Pt ナノ粒子埋め込み NNO 薄膜を作成した。X 線回折、走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS)により Pt ナノ粒子埋め込み NNO 薄膜の配向性を持った自己組織化成長が確認された (Fig. 1)。NNO ターゲットに対する Pt ターゲットの照射数を 11%から 26%に制御することで、Pt ナノ粒子の平均粒径は 39 nm から 56 nm、Pt/NNO モル比は 0.61 から 2.09 と、Pt ナノ粒子の高密度化を実現した。水素雰囲気下 (H_2 : 4%, Ar : 96%)での *in-situ* 電気抵抗測定により Pt ナノ粒子埋め込み NNO 薄膜が水素吸蔵特性を有することを確認しており、発表では試料の作成法と、Pt ナノ粒子構造に依存した水素吸蔵特性の違いについて詳細に議論する。

References: (1) J. Shi *et al.*, *Nat. Commun.*, **5**, 4860, (2014), (2) J. Chen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 031905, (2015), (3) 下山ら, 2023 年 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 20a-P02-1, (4) 下山ら, 2024 年 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 25a-12F-3

第 16 元素ドーピングによる CuI の導電性増大 Enhanced Conductivity of CuI Doped with Group 16 Elements

中部大院工¹, ファインセラミックセンター²

○豊田真秀¹, 安藤誠人¹, 村田秀信², 山田直臣¹

Chubu Univ.¹, JFCC²

◦M. Toyoda¹, M. Ando¹, H. Murata², N. Yamada¹

E-mail: n-yamada@isc.chubu.ac.jp

【緒言】ヨウ化銅 (CuI) は正孔の移動度が大きい p 型ワイドギャップ半導体であることが知られている[1,2]。デバイスへの応用には導電性の幅広い制御が必須である。しかし、一価の銅で構成されている CuI は、カチオン置換による導電性の制御は原理的に難しい。そのため、我々はアニオン置換による導電性制御に取り組んでいる。これまでに、ハロゲン元素である臭素でヨウ素サイトを置換することによって導電性の低減に成功している[3]。現在は、アニオン置換による導電性の増大に取り組んでいる。最近では、ヨウ素サイトの硫黄置換による導電性の増大が報告されている[4,5]。これらの報告は、ヨウ素サイトを置換した第 16 族元素はアクセプターとして振舞うことを示唆している。そこで、本研究では第 16 族元素でアニオン置換を行い、導電性制御領域の拡大を目指した。

【実験】今回は、酸素ドーピングを試みた。CuI と Cu₂O の混合粉末を蒸着源とし、真空蒸着法により、無加熱の無アルカリガラス上へ CuI:O 薄膜を作製した。Hall 効果測定と X 線回折 (XRD) 法で電気伝導性と結晶構造を評価した。

【結果と考察】図 1 に混合粉末中の酸素モル分率 (C_O) と抵抗率および正孔濃度の関係を示す。酸素添加によって導電性が増大した。 $C_O=15\%$ において正孔濃度は約 3 倍に増大した。その結果、抵抗率は約 1/2 にまで低減した。ヨウ素サイトに置換した酸素はアクセプターとして振舞うことが示唆された。

図 2 に $C_O=15\%$ と $C_O=0\%$ の試料の XRD パターンを示す。いずれも<111>配向した CuI の XRD パターンであった。Cu₂O や CuO などの不純物相は観察されなかった。前述した導電性の増大は、不純物相の生成によるものではないと言える。

酸素とヨウ素はイオン半径の違いが大きいかかわらず置換するようである。ヨウ素とサイズがより近い Se 等のカルコゲン元素を用いることで高濃度ドーピングが期待できる。

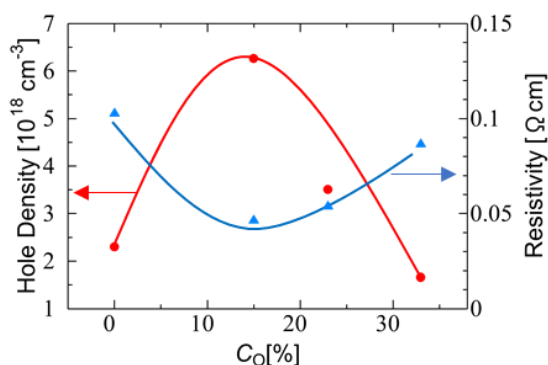


Fig. 1 Hole density (●) and resistivity (▲) of CuI:O films as functions of C_O .

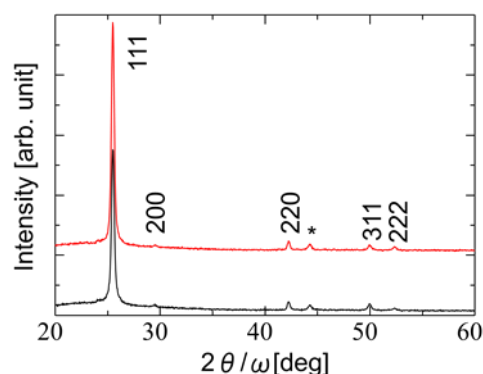


Fig. 2 XRD patterns of (lower) CuI and (upper) CuI:O films (* denotes diffraction peaks from specimen holder).

【参考文献】

- [1] N. Yamada et al., *Chem. Mater.* **28**, 4971 (2016).
- [2] N. Yamada et al., *Adv. Electron. Mater.* **3**, 1700298 (2017).
- [3] N. Yamada et al., *Adv. Funct. Mater.* **30**, 2003096 (2020).
- [4] F. Geng et al., *Adv. Eng. Materials.* **25**, 11 (2023).
- [5] M. Son et al., *Adv. Sci* **11**, 2308188 (2024).

Mist CVD 法を用いた(001)SrTiO₃ 基板上 Cu₃N 成長

Cu₃N Growth by Mist CVD on (001)SrTiO₃ Substrate

工学院大学, °(M1)月岡 知里, 吉田 将吾, 杉田 直樹, 永井 裕己, 尾沼 猛儀, 本田 徹, 山口 智広

Kogakuin Univ., °(M1) C. Tsukioka, S. Yoshida, N. Sugita,

H. Nagai, T. Onuma, T. Honda and T. Yamaguchi

E-mail: cm24031@ns.kogakuin.ac.jp

[はじめに]

窒化銅(Cu₃N)は、地球上に豊富に存在する窒素と銅で構成される半導体材料である。約 1.0 eV のバンドギャップを持ち、可視光領域で高い光吸収係数を有することから、希少元素を含まない薄膜太陽電池材料への応用が期待される^[1]。本研究室では、ミスト化学気相成長(Mist Chemical Vapor Deposition: Mist CVD)法を用いてα-Al₂O₃ 基板上への Cu₃N 成長に成功している^[2]。しかし、成長温度 300°C の条件において、[001]_{Cu₃N}/[0001]_{α-Al₂O₃} 配向を有する単相 Cu₃N を得たものの、成長面内での回転ドメイン形成を報告している。さらに、成長温度の違いによる結晶配向性の変化を確認している^[2]。これは、Cu₃N とα-Al₂O₃ の結晶系が異なることが要因と考えられる。回転ドメイン形成を抑制し単結晶 Cu₃N 薄膜を得るために、新たな基板として Cu₃N と同じ結晶系で格子定数が近い SrTiO₃ に注目した。本研究では、Mist CVD 法を用いて SrTiO₃ 基板上への Cu₃N の結晶成長と、その配向性を評価した。

[実験]

縦型 Mist CVD 装置を用いて、(0001)α-Al₂O₃ 基板上と(001)SrTiO₃ 基板上に Cu₃N の結晶成長を試みた。原料溶液は 100 mL とし、Cu(C₅H₇O₂)₂ を 0.020 mol/L になるように濃度 28% のアンモニア水(NH₃(aq.))を用いて調製した。調製した原料溶液は、周波数 2.4 MHz の超音波振動により霧状にし、ガスを用いて基板に輸送した。成長温度は 200~500°C で変化させ、成長時間はいずれも 60 min. とした。また、キャリアガスと希釈ガスには共に N₂ ガスを用い、ガス流量は、それぞれ 3.0 L/min., 0.3 L/min. とした。試料の配向性を X 線回折(XRD)装置で調べた。

[結果]

成長温度 300°C の条件において、XRD θ-2θ測定結果より、α-Al₂O₃ 基板上、SrTiO₃ 基板上で共に[001]配向の単相 Cu₃N を得た。各基板上における、111 Cu₃N に対する XRD φ scan 測定結果を Fig. 1 に示す。α-Al₂O₃ 基板上では Cu₃N の 12 本の回折ピークを観測した。[001]配向 Cu₃N に対し{111}面は、4 回の面内対称性を持つため、測定結果より結晶が 30°ずつ回転して成長していることがわかる。一方、SrTiO₃ 基板上では SrTiO₃ と同φ位置に Cu₃N の 4 本の回折ピークを得たことから、結晶が基板面内で回転することなく[110]_{Cu₃N}/[110]_{SrTiO₃} の配向関係を持った単結晶膜として成長した。また、各成長温度で成膜した試料の XRD θ-2θ測定結果より、α-Al₂O₃ 基板上では、250~350°C で[001]配向の単相 Cu₃N、400°C 以上で[111]配向 Cu₃N の混入を確認したのに対し、SrTiO₃ 基板上では、250~400°C で[001]配向の単相 Cu₃N、450°C 以上で[111]配向 Cu₃N の混入を確認し、α-Al₂O₃ 基板上よりも広い成長温度域で[001]配向の単相 Cu₃N が得られた。

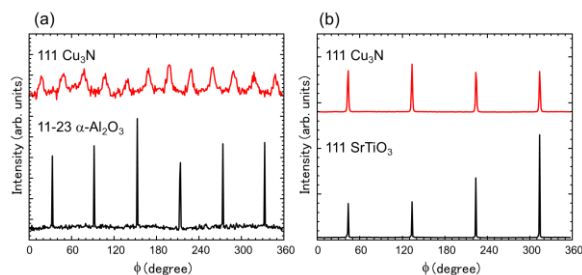


Fig. 1. Results of XRD φ scan for samples on (a) α-Al₂O₃ and (b) SrTiO₃ substrates grown at 300°C.

[参考文献]

- [1] K. Matsuzaki *et al.*, Adv. Mater. **30**, 1801968 (2018).
- [2] T. Yamaguchi *et al.*, Appl. Phys. Express **13**, 075505 (2020).

トンネル FET 用 $\text{Ti}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}_{1.3}$ の電子物性の p 型 Si 基板キャリア濃度依存性の検討

Study of carrier concentration dependence of p-type Si substrate on electronic properties of n-type $\text{Ti}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}_{1.3}$ for tunnel FETs

明大理工¹, 物質・材料研究機構², 明大 MREL³

○(M1)小川 健太^{1,2}, 知京 豊裕², 小椋 厚志^{1,3}, 長田 貴弘^{2,1}

Meiji Univ.¹, NIMS², MREL³

○Kenta Ogawa^{1,2}, Toyohiro Chikyow², Atushi Ogura^{1,3}, Takahiro Nagata^{2,1}

E-mail: ce241031@meiji.ac.jp, NAGATA.Takahiro@nims.go.jp

【はじめに】デバイスの低消費電力化のためには、集積回路の電源電圧の低減が有効である。トンネル電界効果トランジスタ(TFET)は、電子のトンネル効果を利用して、従来の MOSFET の理論限界である 60 mV/dec よりも小さなサブスレッショルドスイング値を実現可能で、デバイス全体の低消費電力化が実現できる。近年、n 型酸化物半導体(n-OS)の ZnO と p 型 IV 族半導体の Si 及び Ge を組み合わせた bilayer 構造 TFET が提案されている[1]。TFET の性能向上には、欠陥が少ない均一な膜厚の界面とキャリア濃度の変化によるバンドアライメントの制御が重要である[2]。これまでに我々は、ZnO をベースに、酸素結合解離エネルギーの高い Ti との混晶である $\text{Ti}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}_{1+x}$ を検討してきた。その結果、固溶体化とフォーミングガスによる熱処理(FGA)により界面特性が改善され、 $x=0.3\sim0.6$ の領域では非晶質で有効な pn 接合が形成されることを報告した[3]。今回は、非晶質で低抵抗率、I-V 特性で pn 接合形成を確認した $x=0.3$ の組成に限定し、Si 基板のキャリア濃度変化に伴う n 型 $\text{Ti}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}_{1.3}$ の電子物性の変化に関する検討結果を報告する。

【実験方法】2種類のキャリア濃度の p-Si 基板上にレーザーアブレーション(PLD)法で $\text{Ti}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}_{1.3}$ の単層を基板温度 300 °C で作製した。以下では、これらのサンプルを HC-Si(基板抵抗率: 0.01~0.1 Ωcm), LC-Si(基板抵抗率: 数 Ωcm 程度)とする。Ti/Pt 電極を金属マスクと DC スパッタで形成し、FGA 処理(4% H_2 : N_2 雰囲気)を 400°C で 30 分間行った。電気特性を I-V 測定および C-V 測定、電子状態・結合状態評価を XPS で実施した。

【実験結果】Fig. 1 に示す I-V 測定の結果から、HC-Si では LC-Si に比べて正電圧側の電流値が増大していることが確認された。これは基板キャリア濃度の増加により $\text{Ti}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}_{1.3}$ /p-Si 界面のバンドアライメントが変調したことによるものであると考えられ、XPS から電位障壁が HC-Si の方が 0.342 eV 小さいことがわかった。また、得られた I-V 特性の電流機構の解析から、どちらの基板においても低電圧領域ではトンネル電流が優位であったが、 $V \geq 0.33$ ではトンネル電流と Poole-Frenkel 放出[4]が合成されており、Poole-Frenkel 放出の方が優位であることがわかった。XPS の結果から、界面に SiO_2 層が存在することがわかっているが、電流機構の解析から SiO_2 層に寄らず基板のキャリア濃度によってバンドを変調し、トンネル電流を増加させることが可能であることが示唆される。しかし、 SiO_2 層を介した界面欠陥に捕獲された電子による電気伝導が支配的であるため、界面準位の更なる低減を行う必要がある。本発表では C-V 測定の結果等も踏まえて詳細に議論する。

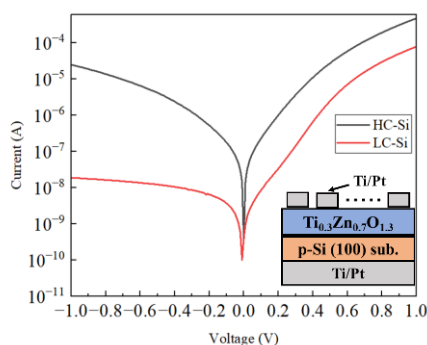


Fig. 1 I-V characteristics of $\text{Ti}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}_{1.3}$ /p-Si junction.

Reference :

- [1] S. Takagi, *et al.* IEEE SOI-3D-Subthreshold Microelectronics Technology Unified Conference(2019).
- [2] K. Kato *et al.*, J. Appl. Phys. 125, 195701 (2019).
- [3] 大門 他, 2022 年第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 22a-C202-7
- [4] S. M. Sze: Physics of Semiconductor Device 2nd ed, Part 3, Chap. 7, p. 402.

6 薄膜・表面 | 一般セッション(ポスター講演): 6.4 薄膜新材料

[17p-P01-1~16] 6.4 薄膜新材料

[17p-P01-1]

High Frequency MO Imaging of Bismuth-substituted Europium Iron Garnet

○MdAbdullahAl Masud¹, Wataru Asano¹, Shuichiro Hashi², Takao Nishi³, Daiki Oshima⁴, Takeshi Kato⁴, Kiejin Lee⁵, Masami Kawahara⁶, Fatima Zahra Chafi¹, Masami Nishikawa¹, Takayuki Ishibashi¹ (1.Nagaoka Univ. Tech., 2.Tohoku-Gakuin Univ., 3.Kobe City Coll. Tech., 4.Nagoya Univ., 5.Sogang Univ., 6.Kojundo Chem.)

[17p-P01-2]

鉄酸フッ化ビスマス薄膜の光学特性

○佐野 瑞歩¹、上垣外 明子¹、片山 司²、廣瀬 靖³、近松 彰¹ (1.お茶大理、2.北大電子研、3.都立大理)

[17p-P01-3]

鉄酸フッ化ビスマス薄膜の組成に依存した物性と電子状態

○上垣外 明子¹、佐野 瑞歩¹、重松 圭²、出村 郷志³、組頭 広志⁴、片山 司⁵、廣瀬 靖⁶、近松 彰¹ (1.お茶大理、2.東工大フロンティア研、3.日大理工、4.東北大多元研、5.北大電子研、6.都立大理)

[17p-P01-4]

ドロップ蒸発法によるCu-Mg(OH)₂透明半導体薄膜の作製

○大倉 航貴¹、市村 正也¹ (1.名工大大学院工学部)

[17p-P01-5]

ドロップ蒸発法による酸化鉄透明薄膜の作製

○河村 康希¹、市村 正也¹ (1.名工大大学院工学部)

[17p-P01-6]

FeドーピングITOエピタキシャル成長膜の作製と物性評価

○角 卓実¹、栗原 悠花¹、北川 彩貴^{1,2,3}、中村 敏浩^{1,3} (1.京大院人環、2.学振特別研究員、3.京大国際高等教育院)

[17p-P01-7]

UHVスパッタエピタキシー法による六方晶ZnSnN₂層の成長 (II)

○長澤 俊輝¹、池田 陽登¹、吉田 圭佑¹、篠田 宏之¹、六倉 信喜¹ (1.東京電機大工)

[17p-P01-8]

UHVスパッタエピタキシー法による六方晶ZnSnN₂層の成長 (III)

○池田 陽登¹、長澤 俊輝¹、吉田 圭祐¹、篠田 宏之¹、六倉 信喜¹ (1.東京電機大工)

[17p-P01-9]

可視光光触媒SnS₂/ g-C₃N₄の薄膜ヘテロ接合形成による光エネルギー効率向上に向けた研究

○森 耀平¹、バスカー マラティ¹、ハリッシュ サンダーナクリッシュナン²、ナバニーザン マニ²、中村 篤志¹ (1.静岡大院、2.SRM Inst)

[17p-P01-10]

高結晶性BaH₂薄膜の合成に適したラジカル水素供給条件の探索

○多田 希¹、市岡 俊樹¹、福士 英里香¹、大口 裕之¹ (1.芝浦工大理工)

[17p-P01-11]

BaH₂薄膜のヒドリド伝導率におけるLaドーブの影響調査

○春日井 若菜¹、多田 希¹、大口 裕之¹ (1.芝浦工大理工)

[17p-P01-12]

A15 構造を持つタングステンタンタル(W-Ta)及び タングステンレニウム(W-Re)薄膜の形成

○安田 雄一¹、Lee Heun Tae¹ (1.阪大工)

[17p-P01-13]

反射率測定を用いた磁性ガーネット薄膜作製プロセスの解析

○中澤 俊¹、神郡 啓吾¹、早野 凌介¹、張 健¹、チャフィ ファティマ ザーハラ¹、西川 雅美¹、河原 正美²、石橋 隆幸¹ (1.長岡技大、2.高純度化学)

[17p-P01-14]

光MOD法によるCu₂O光電極へのSnO₂複合化

○(M1)高橋 武揚¹、西川 雅美¹、石橋 隆幸¹、中島 智彦²、土屋 哲男² (1.長岡技大工、2.産総研)

[17p-P01-15]

ウェアラブル超音波デバイスの作製に向けた50Ba(Zr_{0.2}, Ti_{0.8})O₃-50(Ba_{0.7}, Ca_{0.3})TiO₃エピタキシャル薄膜のフレキシブル化

○西川 直希¹、Sharad Mane²、田中 秀和²、西川 博昭³ (1.近畿大院生物理工、2.阪大産研、3.近畿大生物理工)

[17p-P01-16]

Sr₃Al₂O₆ (111)上に堆積したZnOヘテロエピタキシャル薄膜の転写手法

○小田 裕也¹、服部 梓²、田中 秀和²、西川 博昭³ (1.近畿大院生物理工、2.阪大産研、3.近畿大生物理工)

High Frequency MO Imaging of Bismuth-substituted Europium Iron Garnet

Nagaoka Univ. Tech.¹, Tohoku-Gakuin Univ.², Kobe City Coll. Tech.³,

Nagoya Univ.⁴, Sogang Univ.⁵, Kojundo Chem.⁶,

M. A. A. Masud¹, W. Asano¹, S. Hashi², T. Nishi³, D. Oshima⁴, T. Kato⁴, K. Lee⁵, M. Kawahara⁶,

F. Z. Chafi¹, M. Nishikawa¹, T. Ishibashi¹

E-mail: s225070@stn.nagaokaut.ac.jp

$\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ thin films have been successfully developed and used for magneto-optical (MO) imaging at frequencies up to 6 GHz¹⁾. However, to achieve visualization of near magnetic fields at higher frequencies, the MO properties of these garnet thin films need significant enhancement. In our recent studies, we were able to obtain magnetization and angular momentum compensation composition for highly Bi-substituted Europium Iron Garnet, $\text{Eu}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ (Eu,Ga:BIG), at room temperature²⁾. Therefore, in this study, we are measuring MO signals at high frequency using Eu,Ga:BIG garnet thin films in order to evaluate the improvement in the high frequency region.

$\text{Eu}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 2$) thin films were prepared using metal-organic decomposition (MOD) method where high-purity chemical solutions, BiFeEu (2.5/5/0.5) and BiFeEuGa (2.5/3/0.5/2) prepared by Kojundo Chemical Lab., were mixed to achieve desired Ga content. The films went through multiple repetitions of coating, drying and pre-annealing before obtaining an approximate thickness of 150 nm. Utilizing a micro strip line (MSL) configuration as shown in Figure 1, detailed measurements of the Faraday rotation angle across a frequency range of 0.05 to 10 GHz have been conducted. The experimental setup incorporated Eu,Ga:BIG garnet films placed on the MSL, where an applied alternating current (AC) magnetic field and femtosecond laser alignment facilitated the imaging process.

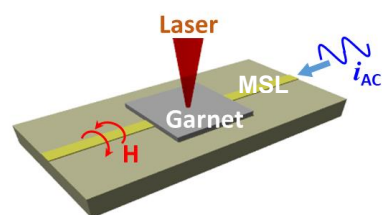


Fig.1 High frequency measurement of $\text{Eu}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ thin films.

Figure 2 shows the frequency dependence of the Faraday rotation angle for the Eu:BIG thin films. It has been observed that with the increasing amount of Ga substitution, the peak position of the Faraday rotation shifts to a higher frequency region in the gigahertz range. Furthermore, magnetic field distribution has also been studied. Further details will be presented on the day of meeting.

This work was carried out in part by the joint research program of IMASS, Nagoya University.

1) T. Ishibashi, *J. Magn. Soc. Jpn.* **44**, 108 (2020)

2) W. Asano et al., *J. Magn. Soc. Jpn.* (2024) (Accepted)

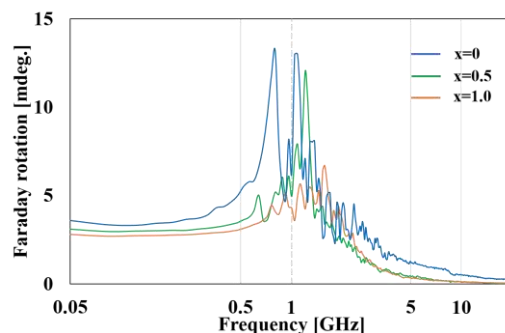


Fig.2 Frequency response of $\text{Eu}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ thin films.

鉄酸フッ化ビスマス薄膜の光学特性

Optical properties of bismuth iron oxyfluoride thin films

お茶大理¹, 北大電子研², 都立大理³○佐野 瑞歩¹, 上垣外 明子¹, 片山 司², 廣瀬 靖³, 近松 彰¹Ochanomizu Univ.¹, Hokkaido Univ.², Tokyo Metropolitan Univ.³°M. Sano¹, A. Kamigaito, T. Katayama², Y. Hirose³, A. Chikamatsu¹

E-mail: g2340636@edu.cc.ocha.ac.jp

【序論】遷移金属酸化物薄膜を簡便にフッ化する方法として、フッ素樹脂をフッ素源としたトポケミカルフッ化反応が注目されている[1]. 薄膜におけるフッ素樹脂を用いたトポケミカルフッ化反応では、金属フッ化物などの不純物相を形成することなく、単相の遷移金属酸フッ化物を合成できる. さらに、フッ素樹脂は室温、空气中で安定であり、還元試薬としても機能する. これまで我々は、鉄酸ビスマス $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$ エピタキシャル薄膜にポリフッ化ビニリデン (PVDF) を用いたトポケミカルフッ化反応を行い、反応温度によって結晶構造やフッ素量を制御することに成功した[2]. 本研究では、フッ素量の違いによるバンドギャップの変化を調べるために、フッ素量の異なる鉄酸フッ化ビスマス薄膜の紫外可視分光測定を行った.

【実験手法】ペロブスカイト型 $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$ 前駆体薄膜 (Pre) は、パルスレーザー堆積法により SrTiO_3 (001) 基板上に基板温度 500°C 、酸素分圧 1×10^{-2} Torr で堆積させた. 結晶構造とフッ素量の異なるペロブスカイト型 $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$ 薄膜 (F0.2) と蛍石型 $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{1.6}\text{F}_{2.1}$ 薄膜 (F2.1) は、Pre を PVDF とともに Ar 雰囲気下で 12 時間、それぞれ 200°C および 350°C 加熱することで作製した. 薄膜の光学特性は紫外可視分光計を用いて測定した. 得られた透過・反射スペクトルから消衰係数 k を求め、光吸収スペクトル α を算出した. 光学バンドギャップは、 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ の Tauc's プロットで $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ に外挿することにより決定した.

【結果と考察】Fig. 1 に、Pre, F0.2, F2.1 の光吸収スペクトル α と Tauc's プロットを示す. 2.0 eV 近傍で、F2.1 の α の値が Pre, F0.2 のものよりも大きいことが見て取れる. Tauc's プロット (Fig. 1 挿入図) の外挿では、薄膜由来である 2.5 eV 付近のピークに着目して行った. ペロブスカイト型の F0.2 は、Pre と変わらないバンドギャップ 2.0 eV を示した. 一方で、蛍石型構造の F2.1 ではバンドギャップが減少し、 1.6 eV であった. これらの結果は、フッ素量が大きく増加して結晶構造が変化することにより、価電子帯上端を形成する s-Bi, p-Bi, d-Fe, p-O 軌道間の混成が変化したためと考えられる.

【参考文献】[1] J. Wang *et al.*, Phys. Rev. Mater. **2**, 073407 (2018). [2] 佐野瑞歩ら, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 21p-D903-11 (2023).

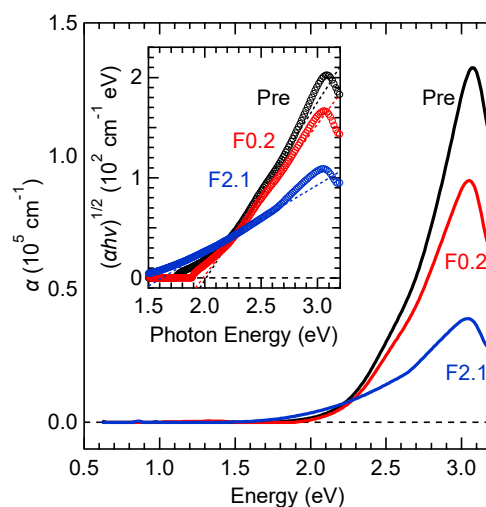


Fig. 1: Optical absorption spectra of the $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$ precursor, $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$, and $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{1.6}\text{F}_{2.1}$ films. The inset shows the Tauc's plots of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ for these films.

鉄酸フッ化ビスマス薄膜の組成に依存した物性と電子状態

Composition-dependent physical and electronic properties
of bismuth iron oxyfluoride thin filmsお茶大理¹, 東工大フロンティア研², 日大理工³, 東北大多元研⁴, 北大電子研⁵, 都立大理⁶○上垣外 明子¹, 佐野 瑞歩¹, 重松 圭², 出村 郷志³, 組頭 広志⁴,片山 司⁵, 廣瀬 靖⁶, 近松 彰¹Ochanomizu Univ.¹, MSL, Tokyo Tech.², CST, Nihon Univ.³, IMRAM, Tohoku Univ.⁴,Hokkaido Univ.⁵, Tokyo Metropolitan Univ.⁶○A. Kamigaito¹, M. Sano¹, K. Shigematsu², S. Demura³, H. Kumigashira⁴,T. Katayama⁵, Y. Hirose⁶, A. Chikamatsu¹

E-mail: g2340634@edu.cc.ocha.ac.jp

【はじめに】近年、バリウムドーブ鉄酸ビスマス $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ の酸素の一部をフッ素で置換した $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x}\text{F}_x$ 酸フッ化物の多結晶体が合成され、 $x = 0.2, 0.3$ の試料が Néel 温度が 770 K 以上の G 型反強磁性体であることが報告された[1]。また第一原理計算により、 $x = 0.25$ の試料がマルチフェロイック特性を示すことが予測された[2]。これまで我々は、トポケミカルフッ化反応により $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$ 単結晶薄膜を作製し、残留分極値 $\sim 9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の強誘電性を示すことを明らかにした[3]。本研究では、Bi と Ba の組成比を変えた $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x}\text{F}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)の単結晶薄膜を作製し、それらの強誘電性と電子状態を調べた。

【実験手法】ペロブスカイト型の鉄酸フッ化ビスマス薄膜は、まず前駆体である $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)エピタキシャル薄膜を Nb0.5%ドーブ SrTiO_3 (100)基板上にパルスレーザー堆積法で作製し、これをポリフッ化ビニリデンとともに Ar 雰囲気の下 12 時間加熱しトポケミカル反応させることで作製した。薄膜の結晶構造は X 線回折測定(XRD)、強誘電性は強誘電テスター、フッ素の導入と電子状態は X 線光電子分光法(XPS)により確認した。

【結果と考察】はじめに XRD を行い、いずれの薄膜もペロブスカイト型構造をもつエピタキシャル薄膜であることを確認した。次に XPS 測定を行った。Fig 1.はフッ化した $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ ($x = 0, 0.3$)薄膜の F 1s XPS スペクトルである。 $x = 0.1 \sim 0.4$ ではトポケミカル反応によってフッ素が導入される一方、 $x = 0$ では導入されないことが確認された。このことは、フッ素導入に酸素欠損が重要であることを示唆している。

Fig 2.は 20 kHz、300 K で取得した $\text{Bi}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{FeO}_{2.7}\text{F}_{0.3}$ 薄膜の分極-電場曲線(P - E)および電流-電場曲線(I - E)である。既に発表した $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$ 薄膜[3]に加え、この組成の酸フッ化物薄膜も室温で強誘電性を示した。一方、 $x = 0.1$ では特有のヒステリシスループは確認できなかった。このように、薄膜の強誘電性は組成によって異なることが明らかになった。

講演では、各組成における価電子帯 XPS スペクトルの詳細についても議論する予定である。

【参考文献】 [1] O. Clemens *et al.*, Inorg. Chem. **53**, 12572 (2014). [2] S. Rahimi *et al.*, Phys. Rev. B **106**, 115205 (2022). [3] 上垣外明子ら、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、21p-A307-6 (2023).

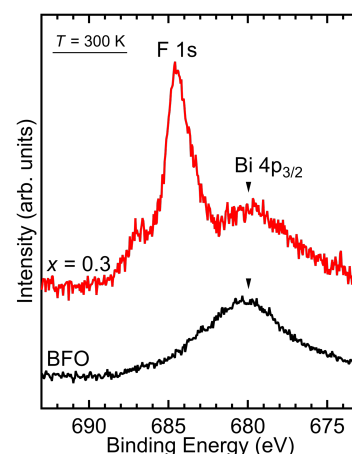


Fig 1: XPS images of the fluorinated $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ ($x = 0, 0.3$) acquired at 300 K.

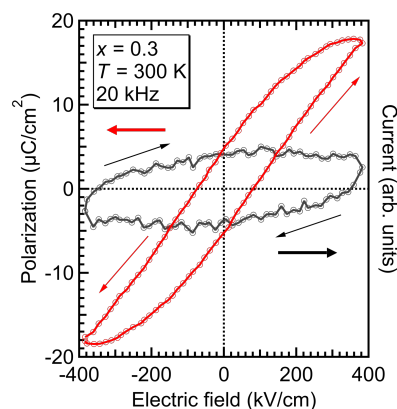


Fig 2: P - E and I - E curves for the $\text{Bi}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{FeO}_{2.7}\text{F}_{0.3}$ film acquired at 20 kHz and 300 K.

ドロップ蒸発法による Cu-Mg(OH)₂ 透明半導体薄膜の作製

Fabrication of Cu-Mg(OH)₂ transparent semiconductor thin films by drop dry deposition

名工大¹, [○](M2)大倉 航貴、市村 正也

Nagoya Inst. of Tech.¹, [○]Koki Okura¹, Masaya Ichimura¹

E-mail: clz13035@stn.nitech.ac.jp

1. はじめに

Mg(OH)₂ はワイドバンドギャップを持ち可視光に対して透明で、絶縁体である。しかし、適切な不純物のドーピングにより導電性を示すことが第一原理計算により予測されている¹⁾。本研究では不純物として Cu を選択し、低コストで大面積堆積が可能なドロップ蒸発法(Drop-dry Deposition, DDD)²⁾によって Cu-Mg(OH)₂ 薄膜を堆積した。作製した薄膜に対してオージェ電子分光測定等の評価、電流密度-電圧(J-V)測定を行った。

2. 実験方法

Cu-Mg(OH)₂ は、DDD によって無アルカリガラス基板、または酸化インジウムスズ(ITO)基板上に堆積させた。NaOH 50 mM、Mg(NO₃)₂ と Cu(NO₃)₂・3H₂O の合計が 25 mM になるように溶かし、堆積溶液を作った。1.8×1.8 cm² のマスクを施した基板上に 0.2 mL 滴下し、ヒーターによって 80 °Cで完全蒸発させた。次に、試料を純水で洗浄し、窒素ガスで乾燥した。蒸発過程で Mg²⁺と Cu²⁺または Cu³⁺は OH⁻と結合し、Cu-Mg(OH)₂ が沈殿し基板上に堆積する。その後、溶解度の高い他の溶質が膜上に沈殿し、そのあとの純水洗浄で洗い流される。溶液の滴下、蒸発と純水洗浄、窒素乾燥を 2 回繰り返して、Cu-Mg(OH)₂ を堆積させた。

その後、無アルカリガラス基板上に堆積した薄膜に対して水蒸気雰囲気中で 150 °Cでアニール処理を行った。アニール前後の薄膜に対して電極として楕型インジウムを蒸着し、基板に対して水平方向の J-V 測定を行った。

3. 結果と考察

NaOH 50 mM、Mg(NO₃)₂ 20 mM、Cu(NO₃)₂ 5 mM の溶液を用いて堆積した、アニール前の Cu-Mg(OH)₂ 薄膜に対してオージェ電子分光測定を行った。その結果を Fig1 に示す。薄膜は Mg/Cu 組成比が 6:1 で、混合薄膜であることが確認された。作製した Cu-Mg(OH)₂ 薄膜の膜厚の平均は 0.7 μm であり、透明であるが少し白濁している。Table1 に J-V 測定より算出した抵抗率を示す。無添加 Mg(OH)₂ の薄膜と Cu-Mg(OH)₂ 薄膜の両方に対し水蒸気雰囲気下でのアニールの効果も比較した。結果より、Cu を混合させること、また水蒸気雰囲気下でのアニールの両方で抵抗率の低下が確認できた。

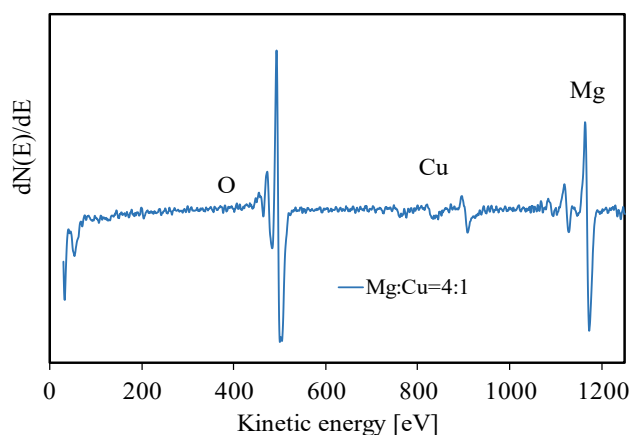


Fig1. SnO₂ 薄膜オージェ電子分光測定結果

Table1. Mg-Cu(OH)₂ 薄膜の抵抗率 (Ωcm)

溶液 Mg:Cu 比	アニール無	アニール有
1:0	1.7~3.0×10 ⁹	7.0~7.2×10 ⁷
4:1	0.2~1.7×10 ⁸	4.0~6.2×10 ⁶

1) M. Ichimura, Materials, 13, 2792 (2020)

2). T. Li , M. Ichimura, Materials 14, 724 (2021).

ドロップ蒸発法による酸化鉄透明薄膜の作製

Fabrication of iron oxide thin films by drop-dry deposition

名古屋工業大学¹, [○](M2)河村 康希、市村 正也

Nagoya Institute of Technology¹, [○]Koki Kawamura¹, Masaya Ichimura¹

E-mail: k.kawamura.486@stn.nitech.ac.jp

1. はじめに

酸化鉄(III) Fe_2O_3 は、2.0 ~ 2.2 eV のバンドギャップを持つ n 型半導体で、人体に無毒であり、構成元素の O と Fe は、地球上に豊富に存在している。そこで本研究では、基板に溶液を少量滴下して下から加熱することで、安易かつ大面積の堆積が可能なドロップ蒸発法(Drop-dry deposition, DDD)により酸化鉄薄膜を堆積した。作製した薄膜に対してオージェ電子分光法、電流-電圧(I-V)測定等、薄膜の評価を行った。その結果、作製した薄膜は透明な酸化鉄 Fe_2O_3 であり、導電性が確認された。

2. 実験方法

本研究では、DDD によって酸化インジウムスズ(ITO)基板上、もしくは無アルカリガラス基板上に堆積させた。ITO 基板上に堆積させる際には FeCl_3 を 15mM 溶かした堆積溶液を作製し、マスクを施した基板上に滴下して、ヒーターによって 40°C で完全蒸発させた。次に、試料を純水で洗浄し、窒素ガスで乾燥させた。蒸発と純水洗浄、窒素乾燥を数回繰り返して、薄膜を堆積させた。

ガラス基板上に堆積する際には、最初に水酸化マグネシウム $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を堆積させる。 NaOH を 50mM、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ を 25mM 溶かした堆積溶液を作製し、マスクを施したガラス基板全体を浸漬して、ヒーターによって 60 °C で完全蒸発まで加熱した。その後洗浄、蒸発させた後は FeCl_3 を 5mM 溶かした堆積溶液を用いて、ITO 基板の場合と同様に行い、薄膜を堆積させる。

3. 結果と考察

ガラス基板上に堆積させた薄膜の膜厚は約 0.05 μm だった。同じ薄膜に対して透過率測定を行った結果を Fig.1 に示す。可視光領域の 380nm~480nm では 60%以上の透過率、480~780nm では 80%以上の透過率を示しており、ほぼ透明である。また、ITO 基板上に堆積させた薄膜に対してオージェ電子分光測定を行った結果を Fig.2 に示す。薄膜は O/Fe 組成比が 1.65、Cl/Fe 組成比が 0.09 となり、 Fe_2O_3 であると考えられる。抵抗率は $1.3 \times 10^4 \Omega\text{cm}$ であり、導電性が確認された。以上より、DDD による酸化鉄 Fe_2O_3 の透明な薄膜作製に成功した。

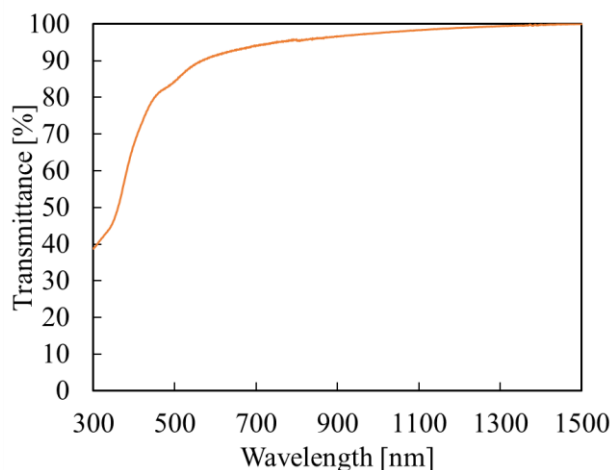


Fig.1 透過率測定結果

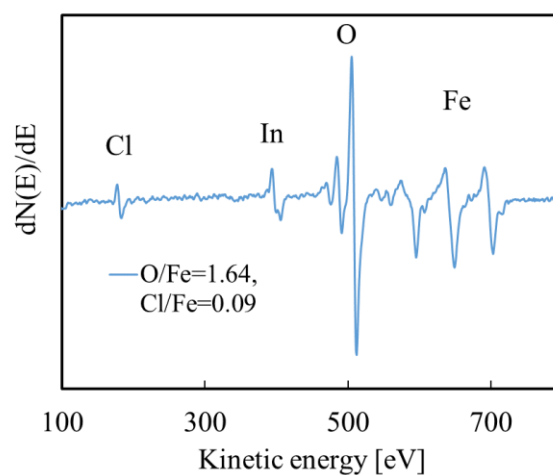


Fig.2 オージェ電子分光測定結果

Fe ドープ ITO エピタキシャル成長膜の作製と物性評価

Deposition and Characterization of Epitaxial Fe-doped ITO Films

京大院人環¹, 学振特別研究員², 京大国際高等教育院³

○角 卓実¹, 栗原 悠花¹, 北川 彩貴^{1,2,3}, 中村 敏浩^{1,3}

Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto Univ.¹, JSPS², ILAS, Kyoto Univ.³

○Takumi Kado¹, Haruka Kurihara¹, Saiki Kitagawa^{1,2,3}, Toshihiro Nakamura^{1,3}

E-mail: kado.takumi.73n@st.kyoto-u.ac.jp

【研究背景】近年、電子のもつ電荷とスピンの両方を応用する学術分野として、スピントロニクスが注目されている。特に、化合物半導体に対して磁性元素をドープすることで得られる希薄磁性半導体が次世代デバイスの開発に向けたキーテクノロジーとして関心を集めている。また、縮退半導体である酸化インジウムスズ(Indium Tin Oxide : ITO)薄膜に Fe、Cr、Co および Mn などの磁性元素をドープすることで得られる磁性透明導電膜は、高い導電性と室温下での強磁性に加えて、可視光領域での透明性を示す。このような多彩な特性から多機能透明スピントロニクス材料としての応用が期待される。我々はこれまでに、Mn や Cr をドープした ITO エピタキシャル成長膜を作製し研究を進めてきたが、^{1,2} Fe の 3d 準位の位置は Mn や Cr と異なることが予想されるため、キャリア誘起強磁性に変化が生じるものと考えられる。本研究では、Fe ドープ ITO エピタキシャル成長膜を、(111)と(100)の面方位をもつイットリア安定化ジルコニア(Yttria Stabilized Zirconia : YSZ)単結晶基板上に作製し、結晶方位に起因する物性の異方性も含めた電気、光学および磁気特性などの物性を体系的に評価することを目的とした。

【実験・結果】高周波マグネトロンスパッタリング法を用いて $\text{In}_{1.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ の組成をもつ Fe ドープ ITO 薄膜を YSZ(111),(100)単結晶基板上に作製した。作製した薄膜の結晶性を X 線回折測定によって評価し、エピタキシャル成長していることを確認した。ホール効果測定によって電気特性を評価したところ、Fe ドープ ITO エピタキシャル成長膜の抵抗率は $10^{-4} \Omega\text{cm}$ オーダーの低い値を示した。また、YSZ(111)基板上に作製した薄膜のキャリア密度は $4.14 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 、移動度は $26.49 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。また、作製した薄膜の光学特性を紫外可視吸収測定により評価し、可視光領域で約 80%の透明性をもつことを確認した。さらに、超伝導量子干渉計を用いた磁化測定を行ったところ、室温において Fig.1 に示す磁化ヒステリシス曲線が得られた。その他の物性評価結果の詳細は当日報告する。

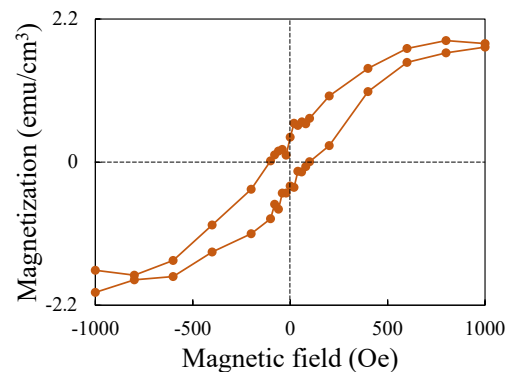


Fig.1. Magnetization vs applied magnetic field curve measured at 300K for the epitaxial Fe-doped ITO film on YSZ(111) substrate.

<参考文献>

[1] S. Kitagawa and T. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **134**, 165302 (2023).

[2] 栗原悠花, 北川彩貴, 中村敏浩, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 23a-P07-18 (2024).

UHV スパッタエピタキシー法による六方晶 ZnSnN_2 層の成長 (II)

Growth of hexagonal ZnSnN_2 layer by UHV sputter epitaxy method (II)

東京電機大工, °長澤 俊輝, 池田 陽登, 吉田 圭佑, 篠田 宏之, 六倉 信喜

School of Engineering, Tokyo Denki University

°Toshiki Nagasawa, Haruto Ikeda, Keisuke Yoshida, Hiroyuki Shinoda, Nobuki Mutsukura

E-mail: 23kmh15@ms.dendai.ac.jp

はじめに

近年, GaN や InN のIII族窒化物半導体の代替材料としてII-IV- V_2 族半導体材料が注目されている. その中に, ZnSnN_2 という新規半導体がある. ZnSnN_2 は, 希少金属の Ga や In に比べて Zn や Sn が地球上に比較的豊富に存在するため安価に合成することができる. また, InN のバンドギャップに近似させることが可能である. そのため, 太陽電池等に用いられる新たな材料として期待されている.

我々はこれまで, 超高真空 (UHV) 高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いて, c 面サファイア基板上へ ZnSnN_2 層の成長を行った結果, 基板温度 700°C において最も結晶性に優れた六方晶 ZnSnN_2 層が成長することが解った^[1,2].

今回は, 反応ガスに Ar/N_2 混合ガスを使用して ZnSnN_2 層の成長を行い, その結晶性等について検討を行った.

実験方法

ZnSnN_2 層の成長は, ターゲットに ZnSn 合金 (4N5) を, 基板に2インチ径サファイア基板を, 反応ガスに N_2 ガス (6N) と Ar ガス (6N) を使用した. 成長した ZnSnN_2 層の評価には, 電界放出型走査電子顕微鏡や X 線回折装置等を使用した.

実験結果

Ar ガス混合比を 0–40 % の範囲で変化させて成長した ZnSnN_2 層の成長速度を Fig. 1 に示す. Ar ガス混合比の増加に伴い, ZnSnN_2 層の成長速度が増加することが解る. Ar ガス混合比 0 % の 1.9 nm/min に対して, Ar ガス混合比 40 % では約 2.5 倍の 5.0 nm/min であった. 尚, 詳細については当日報告する予定である.

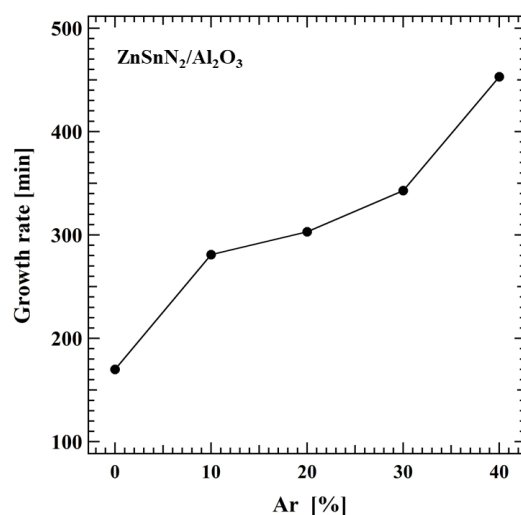


Fig. 1 Growth rate of ZnSnN_2 layers.

謝辞

本研究の一部は, 文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業 (課題番号: 24UT-0050) の支援を受けて実施されました.

参考文献

- [1] 長澤 他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 21a-P03-12 (2023).
- [2] H. Shinoda, N. Mutsukura, Jpn. J. Appl. phys. 63, 055505 (2024).

UHV スパッタエピタキシー法による六方晶 ZnSnN_2 層の成長 (Ⅲ)

Growth of hexagonal ZnSnN_2 layer by UHV sputter epitaxy method (III)

東京電機大工, °池田 陽登, 長澤 俊輝, 吉田 圭佑, 篠田 宏之, 六倉 信喜

School of Engineering, Tokyo Denki University

°Haruto Ikeda, Toshiki Nagasawa, Keisuke Yoshida, Hiroyuki Shinoda, Nobuki Mutsukura

E-mail: 24kmh02@ms.dendai.ac.jp

はじめに

我々はこれまで, 超高真空 (UHV) 高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いて, ZnSnN_2 層の成長を行ってきた^[1]. 前回, ZnSnN_2 との格子不整合率が比較的低い ZnO テンプレート上へ ZnSnN_2 層を成長し, その検討を行った^[2]. その結果, $\text{h-ZnSnN}_2(10-11) \parallel \text{h-ZnO}(10-11)$ の結晶方位関係を保ってエピタキシャル成長をしていることが解った. また, 成長した ZnSnN_2 層の表面形態は, ZnO テンプレートの表面形態に依存していることが解った.

そこで今回は, 表面形態の異なる ZnO テンプレート上に ZnSnN_2 層の成長を行い, 得られた結晶性等について検討を行ったので報告する.

実験方法

ZnSnN_2 層の成長は, 基板に 2 インチ径サファイア基板を, ターゲットに ZnSn 合金 (4N5) を使用した. 反応ガスには N_2 ガス (6N) を使用した. 成長した ZnSnN_2 層は, 走査電子顕微鏡 (SEM) や X 線回折により評価を行った.

実験結果

表面形態の異なる ZnO テンプレート上に成長した ZnSnN_2 層の表面 SEM 像を Fig. 1,2 に示す. Fig. 1 は, ZnO テンプレートの表面がピラミッド状の場合であるが, 成長した ZnSnN_2 層も同様の表面形態を示した. 一方 Fig. 2 は, 比較的平坦な ZnO テンプレートを使用した場合

であり, 平坦な ZnSnN_2 層が成長し, X 線ロッキングカーブの FWHM 値も改善していることが解った. 尚, その他の結果については当日報告する予定である.

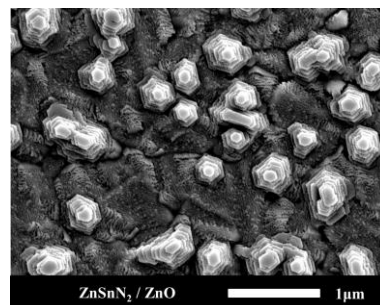


Fig. 1 Surface SEM image of ZnSnN_2 layer grown on pyramidal ZnO template .

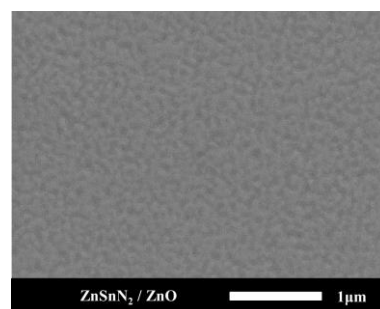


Fig. 2 Surface SEM image of ZnSnN_2 layer grown on flat ZnO template .

謝辞

本研究の一部は, 文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業 (課題番号: 24UT-0050) の支援を受けて実施されました.

参考文献

- [1] H. Shinoda, N. Mutsukura, Jpn. J. Appl. phys. 63, 055505 (2024).
- [2] 長澤 他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 21a-P03-12 (2023).

可視光光触媒 $\text{SnS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ の薄膜ヘテロ接合形成による光エネルギー効率向上に向けた研究 / Visible-light photocatalyst $\text{SnS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ thin-film heterojunction formation to improve energy efficiency

静岡大院¹, SRM Inst.² ◯(M1)森 耀平¹, (D) Baskar Malathi¹,

Harish Santhanakrishnan², Navaneethan Mani², 中村篤志¹

Graduate School of IST, Shizuoka Univ.¹, SRM Inst.² ◯Yohei Mori¹, Baskar Malathi¹,

Harish Santhanakrishnan², Navaneethan Mani², Atsushi Nakamura¹

近年、環境・エネルギー問題に対する意識の高まりから、先進的な太陽エネルギー変換技術の研究が盛んに行われている[1]。太陽エネルギーを化学エネルギーに変換する光触媒は、水の分解、 CO_2 の還元、汚染物質の分解などの応用が可能であり、これらの問題を解決するために過去数十年にわたり広く研究されてきた。しかし光触媒において、励起した電荷キャリアの急速な再結合による光エネルギー効率の低下が原因で、実用化が制限されている。

そこで本研究では、可視光光触媒である $\text{g-C}_3\text{N}_4$ と SnS_2 を CVD 法により、合成石英基板上に順に成長させ、ヘテロ接合を形成することで、高エネルギー効率な光触媒の開発を目的とする。2種類の光触媒をヘテロ接合し、Z スキームを形成することは、単一触媒内での電荷キャリアの再結合を抑制し、キャリアの分離と利用を促進する効果が期待される。加えて本研究では CVD 法を用いて光触媒を薄膜状にヘテロ接合させることで、大面積な接合界面を確保させる。これにより従来研究される粉末型のヘテロ接合光触媒に比べ、界面での電荷の移動が促進され、高効率な反応が期待される。また太陽光では、可視光線の照射は紫外線の照射よりもはるかに多いことから、可視光線に感応する光触媒の利用がより有望な戦略であることを示唆している。そこで我々は可視光光触媒として知られる $\text{g-C}_3\text{N}_4$ と SnS_2 に着目した。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ は二酸化炭素を還元できる高い還元性能を有していることから、人工光合成の分野で注目されている[2]。 SnS_2 はバンドギャップが 2.0-2.4 eV と高い吸光性能と酸化性能を有している[3]。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ に SnS_2 をヘテロ接合することでこれらの性能

を補いつつ、高い電荷分離性による反応効率の良い光触媒を実現できると考えた。

SnS_2 薄膜の形成は抵抗加熱蒸着機による Sn 薄膜形成と、それに続く硫黄供給による硫化の2段階プロセスで行われた。硫化の際の成長温度は 300°C、成長圧力は 100 Torr、成長時間は Sn 膜厚 15 nm に対して 180 min で行った。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ は CVD 装置を用いて原料のメラミンによる熱重合により作成した。熱重合の際の成長温度は 550°C、成長圧力は 5 Torr、成長時間は 120min で行った。これらの方法で合成石英基板上に $\text{g-C}_3\text{N}_4$, SnS_2 の順に成長させることでヘテロ接合を形成した(図 1)。XRD やラマン分光計により、粉末と同様の結晶構造が薄膜で得られたことが確認され、UV-Vis 分光光度計により、粉末と同様の吸光性能も得られていることが確認された。今後はこれらの単一薄膜およびヘテロ接合薄膜を用いてメチレンブルー分解による光触媒性能試験を行うことで、薄膜ヘテロ接合の効果の妥当性を議論する。

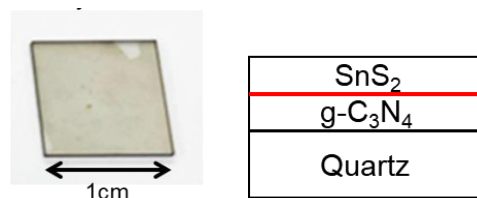


図 1 ヘテロ接合薄膜の写真とイメージ図

- [1] Jingxiang Low et al., Interface Science and Technology, 31, pp.193-229(2020)
- [2] Kayode Adesina Adegoke et al., Mater. Today. Chem. 23, 100605(2022)
- [3] Linlin Chem et al., J Mol Catal A Chem 23, 100605(2022)

高結晶性 BaH₂ 薄膜の合成に適したラジカル水素供給条件の探索

Search for radical hydrogen supply conditions for the synthesis of highly crystalline BaH₂ thin films

芝浦工大理工¹, °(M1)多田希¹, 市岡俊樹¹, (D)福士英里香¹, 大口裕之¹

Shibaura Tech.¹, Nozomi Tada¹, Toshiki ichioka¹, Erika Fukushi¹, Hiroyuki Oguchi¹

E-mail: ad20045@shibaura-it.ac.jp

【緒言】BaH₂はヒドリドイオン(H⁻)伝導率が室温付近で 10^{-6} S cm⁻¹ 程度と比較的高く、なおかつヨウ素添加などにより伝導率を高めることができる、デバイス応用が期待されるヒドリド伝導体のひとつである^[1]。我々はこれまでこの材料の薄膜合成に挑戦し成功している^[2]。しかし、BaH₂は水分との反応性が極めて高いため、成膜後に別の装置に搬送して保護膜を堆積するこれまでの方法では劣化が激しく、正確な結晶情報やヒドリド伝導率を得ることができなかった。そこで本研究では、はじめに、同一装置内で保護膜を堆積できる蒸着機構を BaH₂ 成膜室に追加した。その後、劣化が抑えられた膜を評価して、高結晶性膜の成長に適したラジカル水素供給条件を探った。

【実験手法】BaH₂ 薄膜は背圧約 1.0×10^{-8} Torr の真空チャンバーにてラジカル反応性赤外レーザー蒸着法により Al₂O₃ (0001)基板上に成長させた。薄膜成長温度は 400 °Cであった。ラジカル水素はWフィラメント上に水素ガスを流して発生させた。ターゲットには市販の BaH₂ 粉末(三津和化学、純度 99.5 %)を圧粉したペレットを使用した。BaH₂ 薄膜の表面には厚み約 500 nm の Cu 保護膜を堆積した。得られた薄膜の結晶性・配向性はX線回折測定 (XRD) により評価した。

【結果】Fig.1 には、同じ条件で作製した BaH₂ 薄膜に別の装置および同一装置で Cu 保護膜を堆積した 2 枚の試料の XRD パターンを示す。後者の場合に BaH₂ 由来の回折ピークが明らかに大きくなっており、今回の装置改良により膜の劣化が大幅に低減できたことが分かった。

Fig.2 は分圧 $P_{H_2} = 10^{-3} \sim 10^{-2}$ Torr の水素ガスを流してラジカル水素を発生させながら合成した BaH₂ 薄膜の XRD 回折パターンを示す。ここでは Cu 保護膜は同一装置で堆積した。最も明確に表れた 200 回折ピーク ($2\theta = 26.17^\circ$) はラジカル水素発生量が少なくなる低 P_{H_2} 条件になるほどその強度が増し、半値幅が小さくなっていた。我々の予想では、ラジカル水素発生量が多い程 BaH₂ 相の成長が促されて結晶性が向上するはずであったが、実際には逆であった。 P_{H_2} の低下に伴う結晶性の向上は、おそらく、原料ガスの平均自由行程が長くなり、基板到達時の運動エネルギーが高くなったためだと考えられる。

[1] Maarten C Verbraeken *et. al.*, *Nature Materials* **14**, 95 (2015).

[2]市岡俊樹、福士英里香 他、第 70 回応用物理学会 春季学術講演会(2023 年 3 月)。

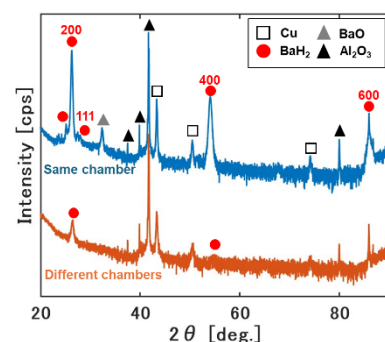


Fig.1 XRD patten of BaH₂ films.

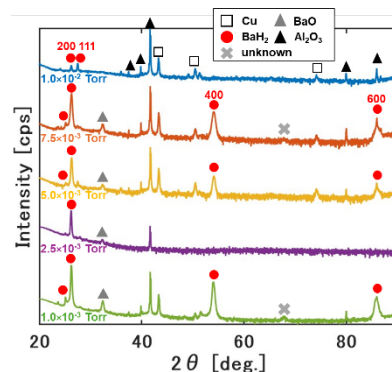


Fig2. XRD patterns of BaH₂ films grown at various P_{H_2} .

BaH₂ 薄膜のヒドリド伝導率における La ドープの影響調査Investigation of the effect of La doping on the hydride conductivity of BaH₂ thin films芝浦工大理工¹ ○(M2)春日井 若菜¹、(M1)多田 希¹、大口 裕之¹Shibaura Tech.¹, Wakana Kasugai¹, Nozomi Tada¹, Hiroyuki Oguchi¹

E-mail : mc23012@shibaura-it.ac.jp

【緒言】我々はこれまで BaH₂ の薄膜合成に挑戦し成功しているが、膜に水素空孔が含まれるために化学的安定性が低く数日程度で変質してしまう問題があった^[1]。一方で水素空孔は、BaH₂ の高いヒドリドイオン(H⁻)伝導率の起源だと考えられている^[2]。将来的に BaH₂ 薄膜を応用するには、水素空孔量を調整して高い化学的安定性とヒドリド伝導率を両立する必要がある。そこで本研究では、手始めに、水素空孔量とヒドリド伝導率の相関を調査することとした。そして、水素空孔を減少させる効果が期待される、1 原子あたりに水素を 3 原子まで結合させられる La を微量ドープした BaH₂ 薄膜を作製し、その伝導を評価した。

【実験方法】La を微量ドープした BaH₂ 薄膜は、背圧およそ 1.0×10^{-8} Torr の真空チャンバーにて、ラジカル反応性赤外レーザー蒸着法により、300 °C に加熱した Al₂O₃(0001)基板上に成長させた。ターゲットには BaH₂ 粉末と LaH₃ 粉末を 1:1 のモル比で混合した圧粉ペレットを使用した。得られた薄膜のヒドリド伝導率を交流インピーダンス測定、配向性・結晶性を X 線回折測定、組成をエネルギー分散型分光法(EDS)にて評価した。

【結果】得られた膜の EDS 測定で検出された La の濃度は 0.1 atom %程度でありドープ量が極めて少量であることが分かった(図は省略)。この膜の XRD パターン(Fig. 1)は La をドープしない膜とほぼ同一であり、La をドープした場合でも BaH₂ 膜が得られることがわかった。Fig.2 に、交流インピーダンス測定によって決定したヒドリドイオン伝導率を示す。La をドープした BaH₂ において、ヒドリド伝導率が純粋な BaH₂ と比較して平均 3 分の 1 程度に減少していた。これは、La ドープによって BaH₂ の水素空孔量が減少し、ヒドリドの拡散が抑制されたためである可能性が高い。今後は、膜中の水素濃度を測定し、ヒドリド伝導率との関連を調査する予定である。

[1] 市岡俊樹 ほか, 第 70 回応用物理学会春期学術講演会(2023 年 3 月), 16p-PA09-5. [2] G. Irvine *et al.*, *Chem. Mater.* **34**, 9934 (2022).

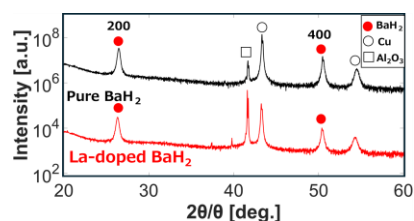
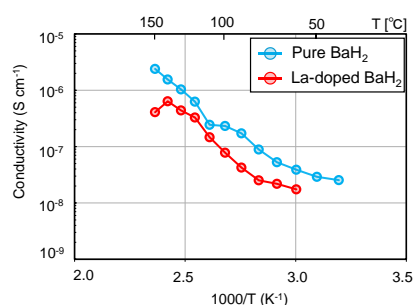


Fig. 1 The 2θ/θ XRD patterns.

Fig.2 H⁻ conductivity of pure and La-doped BaH₂.

A15 構造を持つタングステンタンタル (W-Ta) 及び タングステンレニウム (W-Re) 薄膜の形成

Synthesis of A15 structured tungsten-tantalum (W-Ta) and tungsten-rhenium (W-Re) thin films

阪大院工¹、[○](M2) 安田雄一¹、Lee Heun Tae¹

Osaka Univ.¹, [○](M2) Yuichi Yasuda¹、Heun Tae Lee¹

E-mail: yasuda-y@st.eng.osaka-u.ac.jp

1.はじめに

A15 構造を持つ W_3Ta 相は巨大なスピンホール効果を示す第一原理計算結果が報告されており、スピントロニクスデバイスの候補材として有望視されている。しかしながら、A15 構造を持つ W_3Ta 材料の創生は報告されていない。W/Ta, W/Re 比が A15 構造を持つ W 相へ与える影響を比較することで、A15 構造の W_3Ta 相の成膜条件を明らかにすることが本研究の目的である。

2.実験方法

DC マグネトロンスパッタリング装置において、W ターゲット上に Ta, Re 線を置き成膜した。Ta/W, Re/W 組成比率を変更するため Ta, Re 線の太さを変更し成膜した。W-Ta、W-Re 薄膜の結晶構造は X 線回折法 (XRD)、Ta/W 組成比率は X 線光電子分光法 (XPS) を用いて調べた。

3.実験結果と考察

図 1, 2 に Ta/W, Re/W 比率を変化させた W-Ta, W-Re 薄膜の XRD 測定結果を示す。

図 1 から Ta/W 比率 0.05 以上では W-Ta 薄膜は A15 構造から体心立方格子 (bcc) 構造に変化した。図 2 から Re/W 比率が増加しても A15 構造が維持された。この結晶構造の変化と維持は、各元素の構造に対する安定性の違いが影響したと考えられる。純 W, 純 Ta は bcc-A15 の順で、純 Re は六方最密構造 (hcp), A15, bcc の順で安定である。W-Ta 薄膜より W-Re 薄膜は bcc に比べ A15 構造がより安定した構造であると考えられる。また、W-Re 薄膜は Re 濃度が増加するにつれて、ピークの半値幅が大きくなった。半値幅の増加は結晶粒のサイズ減少や、成膜中の応力が原因と考えられる。

4.まとめ

A15 構造は Ta/W 比率 0.05 以上で bcc 構造に変化した。Re/W 比率は 0.12 まで増加しても A15 構造が維持された。

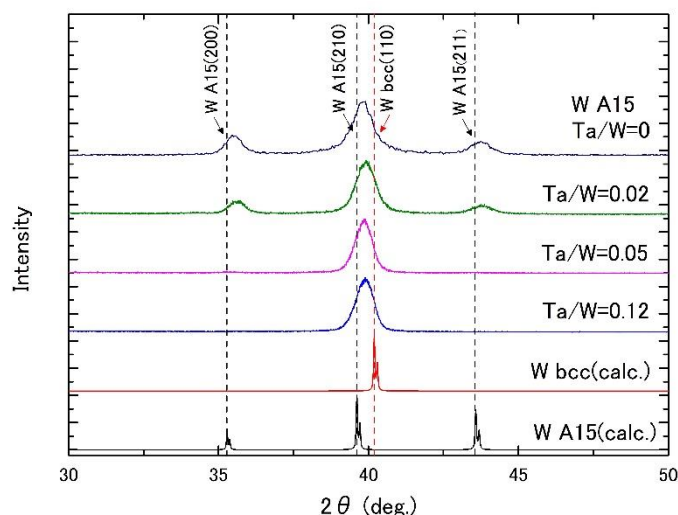


Fig.1 XRD spectra of W-Ta thin films showing the thin film structure dependence on Ta/W ratio. Also shown are calculated spectra as indicated by (calc.)

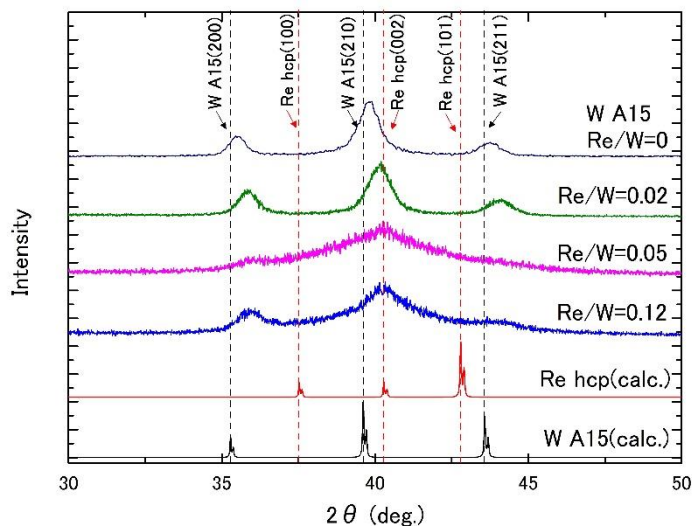


Fig.2 XRD spectra of W-Re thin films showing the thin film structure dependence on Re/W ratio. Also shown are calculated spectra as indicated by (calc.)

反射率測定を用いた磁性ガーネット薄膜作製プロセスの解析

Analysis of magnetic garnet thin film deposition process

by reflectance spectra measurement

長岡技大¹, 高純度化学², °(M2)中澤 俊¹, 神郡 啓吾¹, 早野 凌介¹,

張 健¹, F. Z. Chafi¹, 西川 雅美¹, 河原 正美², 石橋 隆幸¹

Nagaoka Univ. of Tech.¹, Kojundo Chem. Lab.², °S. Nakazawa¹, K. Kangori¹, R. Hayano¹,

J. Zhang¹, F. Z. Chafi¹, M. Nishikawa¹, M. Kawahara², T. Ishibashi¹

E-mail: s191052@stn.nagaokaut.ac.jp

【はじめに】磁気光学イメージングプレートに用いられる Bi 置換希土類鉄ガーネットの結晶化には、650 °C 程度の高温熱処理プロセスが必要である。そのため、ポリイミドのような耐熱温度が約 350 °C の高分子基材へ成膜するためには、成膜プロセスの低温化が求められる。これまでに我々は、光 MOD 法による Bi 置換希土類鉄ガーネットの成膜法の開発を行い、本焼成温度を 450 °C まで下げることに成功した²が、成膜温度を 350 °C まで下げるには、本焼成プロセスのさらなる低温化に加えて、仮焼成プロセスの温度も下げる必要がある。そこで、リアルタイムで薄膜を評価するため、In-situ 反射率スペクトル測定を行いながら、成膜を行った。

【実験】実験では、組成比 Nd : Bi : Fe : Ga = 0.5 : 2.5 : 4 : 1 の MOD 溶液 (NdBiFeGa-04、高純度化学研究所製) を $Gd_3Ga_5O_{12}$ 基板上にスピコートし、各成膜プロセスにおける反射スペクトルの測定を行った。反射スペクトルは、LED 光源とマルチチャンネル分光器を用いて測定した。

【結果と考察】Fig.1 に溶液塗布後の試料を 100 °C で 10 分間乾燥したときの反射率スペクトル変化、Fig.2 に乾燥後の試料を 450 °C で 10 分間仮焼成したときの反射率スペクトルおよび本焼成後の反射率スペクトルを示す。光の干渉によるものだと考えられる周期構造や、屈折率の変化に伴う反射率の増大が確認された。このことから、反射スペクトルを測定することで、薄膜の変化をリアルタイムで評価することが可能であり、光 MOD 法での成膜やガーネットの形成メカニズムの解析へ応用できると考えられる。

【謝辞】本研究の一部は公益財団法人 池谷科学技術振興財団の支援を受けて実施した。

【参考文献】

- 1) T. Ishibashi et al., JMSJ, 44, pp.108-116 (2020)
- 2) 中澤他, 第 84 回応物秋季学術講演会、21a-P03-4 (2023)

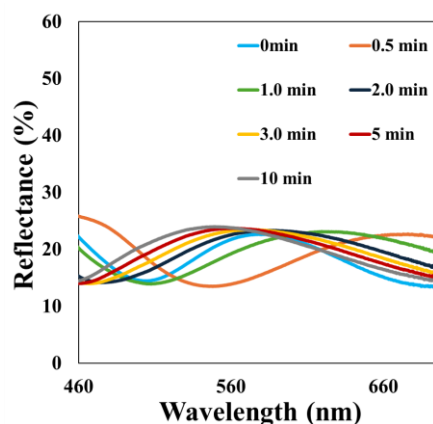


Fig.1 Reflectance in drying process

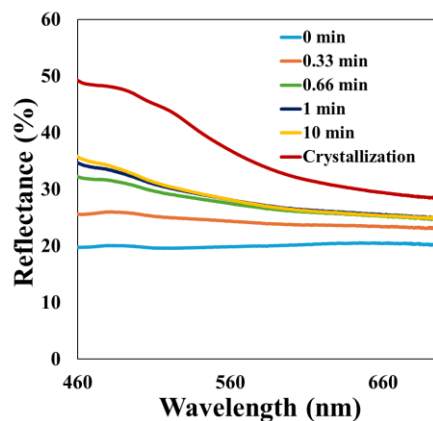


Fig.2 Reflectance in pre-annealing process and after crystallization

光 MOD 法による Cu_2O 光電極への SnO_2 複合化

Composite of SnO_2 to Cu_2O photoelectrode by excimer laser assisted MOD process

長岡技大工¹, 産総研²

○(M1) 高橋武揚¹, 西川雅美¹, 石橋隆幸¹, 中島智彦², 土屋哲男²

1.Nagaoka Univ. of Tech., 2.AIST

Takeaki Takahashi¹, Masami Nishikawa¹, Takayuki Ishibashi¹,

Tomohiko Nakajima², Tetsuo Tsuchiya

E-mail: s201049@stn.nagaokaut.ac.jp

【緒言】 Cu_2O 光電極は可視光を吸収する p 型半導体であり、可視光と水から水素を生成する光電極に応用が期待されている。しかし、 Cu_2O 光電極は水の還元能が低く、水溶液中では光化学反応により Cu_2O は Cu への自己還元が起こるといった化学的不安定性の課題を抱えている。水の還元能と化学安定性の向上には、 Cu_2O に n 型の金属酸化物を積層させることが有効であるが、 Cu_2O は CuO に酸化されやすいため、通常の熱処理プロセスで Cu_2O に金属酸化物を積層させることは困難である。本研究では、有機金属の前駆体膜にエキシマレーザーを照射する光 MOD 法を用いて Cu_2O に SnO_2 を積層させた複合化光電極を作製し、光電気化学特性の評価を行った。

【実験方法】電気化学析出法を用いて ITO 基板上に Cu_2O を成膜した。次に、成膜した Cu_2O 上に Sn の MOD 溶液 (高純度化学製) をスピコートにより塗布し、 200°C で 10 分間仮焼成した。次にレーザーフルエンスは $40\text{--}60\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、周波数は 10 Hz で、KrF エキシマレーザー ($\lambda = 248\text{ nm}$) を照射し、 SnO_2 複合化 Cu_2O 光電極を得た。得られた光電極は、硫酸ナトリウム水溶液中で -0.45 V (vs. Ag/AgCl) 印加し、疑似太陽光照射による水還元起因する光電流を測定した。

【結果と考察】電析で作製した Cu_2O 上に $40\text{ mJ}/\text{cm}^2$ でレーザー照射し SnO_2 を積層した $\text{SnO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 光電極を XRD 測定した結果、レーザー照射により SnO_2 への結晶化を確認した。また、レーザー照射時間が短くすることで、 CuO の生成を抑制できることがわかった。次に $40\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で作製した $\text{SnO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 光電極の水還元起因する光電流測定結果を Fig. 1 に示す。 Cu_2O 光電極は SnO_2 を複合化すると光電流は増加した。これは、 SnO_2 を積層することで $\text{SnO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 界面において p-n 接合が形成され、 Cu_2O で励起された電子が SnO_2 の伝導帯に移動する事で電荷分離が促進されたためと考えられる。更に光電流はレーザーショット数に伴って増加した。これはレーザーショット数の増加に伴い、 SnO_2 の結晶性が向上し電荷分離が起こりやすくなったためと考えられる。

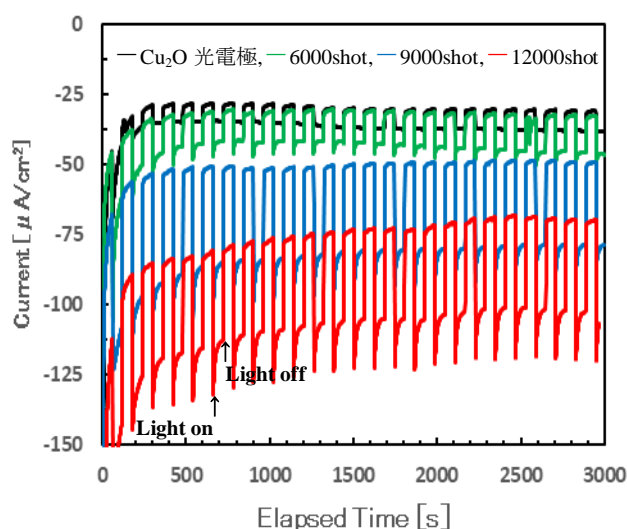


Fig. 1 Photocurrent-time curves of $\text{SnO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ photoelectrode irradiated at $40\text{ mJ}/\text{cm}^2$.

ウェアラブル超音波デバイスの作製に向けた 50Ba(Zr_{0.2}, Ti_{0.8})O₃-50(Ba_{0.7}, Ca_{0.3})TiO₃ エピタキシャル薄膜の フレキシブル化

Flexible 50Ba(Zr_{0.2}, Ti_{0.8})O₃-50(Ba_{0.7}, Ca_{0.3})TiO₃ Epitaxial Thin Films for the Fabrication of Wearable Ultrasonic Devices

近畿大院生物理工¹, 阪大産研², 近畿大生物理工³

○(M2) 西川 直希¹, Sharad Mane², 田中 秀和², 西川 博昭³

Grad. Sch. B.O.S.T., Kindai Univ.¹, ISIR, Osaka Univ.², B.O.S.T., Kindai Univ.³

○Naoki Nishikawa¹, Sharad Mane², Hidekazu Tanaka², Hiroaki Nishikawa³

E-mail: nishik32@waka.kindai.ac.jp

1. はじめに

Pb(Zr, Ti)O₃の代替となる鉛フリーの圧電材料として(1-x)Ba(Zr_{0.2}, Ti_{0.8})O₃-x(Ba_{0.7}, Ca_{0.3})TiO₃ ((1-x)BZT-xBCT)が報告されている[1]。この材料は50BZT-50BCTで d_{33} が560 ~ 620 pC/Nであり、PZTに匹敵する優れた圧電性を示す。よって超音波デバイスに有望な圧電材料であると考えられ、我々はフレキシブルな高品質50BZT-50BCT エピタキシャル薄膜を用いて、貼り付けるだけでプローブを走査不要な医療用フレキシブル・ウェアラブル超音波診断デバイスの開発を目指している。これを実現するためには、薄さと柔軟性を兼ね備えたポリマーシート上に50BZT-50BCT薄膜を作製する必要がある。我々は、Sr₄Al₂O₇ (SAO)犠牲層を利用した転写プロセスによりフレキシブルな50BZT-50BCT薄膜を作製している。

本研究ではフレキシブルな50BZT-50BCT エピタキシャル薄膜の作製に向けたプロセス確立を試みたので報告する。

2. 実験および結果

50BZT-50BCT ターゲットは CaTiO₃、BaTiO₃、BaZrO₃ の粉末を使用して、固相反応法により、1100 °Cで焼結して作製した。また、SAO ターゲットも SrCO₃、Al₂O₃ の粉末を使用して同様に固相反応法により、1350 °Cで作製した。

これらのターゲットを用い、パルスレーザ堆積法によって、SrTiO₃ (STO)基板上に SAO 犠牲層、50BZT-50BCT 薄膜を堆積して作製した。作製された50BZT-50BCT/SAO/STOのBZT-BCT表面にDCスパッタリングによって室温でPt層を成膜し(Fig(a)参照)、粘着剤を備えたPETシートに貼付した。この試料を純水中に浸漬させることでSAOを溶解して(Fig(b)参照)50BZT-50BCT/Pt/PETシートを得た(Fig(c)参照)。

当日は、50BZT-50BCT薄膜の転写前後のX線回折測定と光学顕微鏡で評価した結果について報告する。

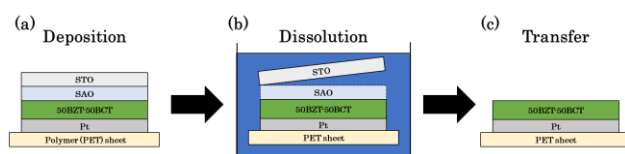


Fig. Transfer process of 50BZT-50BCT thin films

参考文献

[1] W. Liu et.al, Phys. Rev. Lett. **103**, 257602 (2009)

$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (111) 上に堆積した ZnO ヘテロエピタキシャル薄膜の転写手法 Transfer Method of ZnO Heteroepitaxial Thin Films Deposited on $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (111)

近畿大院生物理工¹, 阪大産研², 近畿大生物理工³,

○(M2)小田 裕也¹, 服部 梓², 田中 秀和², 西川 博昭³

Grad., Sch., B.O.S.T., Kindai Univ.¹, ISIR, Osaka Univ.², B.O.S.T., Kindai Univ.³

○Yuya Oda¹, Azusa N. Hattori², Hidekazu Tanaka², Hiroaki Nishikawa³

E-mail: nishiki32@waka.kindai.ac.jp

1. 緒言

$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (SAO)は純水に容易に溶解する酸化物であり^[1], この材料を用いて機能性酸化薄膜を他の基板に転写する研究が盛んに行われている。しかし、その機能性酸化物のほとんどが SAO と格子整合・結晶構造が良好なペロブスカイトである。それに対して我々は六方晶材料の転写手法を開拓する新たな研究に着手している。ZnO は下地によらず *c* 軸優先配向を示す六方晶酸化物であり、メタノール 60 vol.% とアセチルアセトン 40 vol.% (acac)の混合溶媒に溶解する^[2]という特徴を有している。そこで SAO/ZnO 犠牲層を用いた機能性六方晶薄膜の転写法を提案する。具体的には基板上に SAO (Fig. 1a)、その上に ZnO (Fig. 1b)、さらにその上に機能性六方晶酸化物を堆積させる (Fig. 1c)。さらに堆積させた機能性六方晶酸化薄膜上に高分子シートを接着する (Fig. 1d)。作製したサンプルを純水に浸漬させることで SAO 層が溶解し (Fig. 1e)、基板と機能性六方晶酸化薄膜/ZnO 側が剥離する。その後、剥離した機能性六方晶酸化薄膜/ZnO 側を acac に浸漬させ、ZnO 層を溶解させる (Fig. 1f)ことで、表面が露出したフレキシブル機能性六方晶酸化薄膜が得られる (Fig. 1g)。

この転写プロセスには基板/SAO 上にエピタキシャルな ZnO(001)を堆積させることが重要である。そのため、本研究ではペロブスカイト基板(111)/SAO (111)上に(001)配向のエピタキシャル ZnO 薄膜を作製し、転写する試みについて報告する。

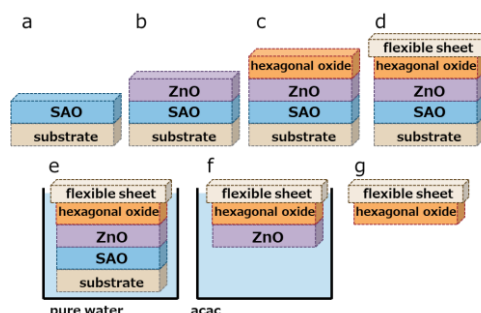


Fig. 1. Schematic process of the transfer method for fabricating flexible thin films of hexagonal oxides.

2. 実験及び結果

ペロブスカイト基板には SrTiO_3 (STO) (111)を用い、パルスレーザ堆積で(111)配向 SAO (Fig. 2a)、その上に(001)配向 ZnO を堆積させる (Fig. 2b)。さらにその上にポリエチレン(PE)シートを接着させ (Fig. 2c)、サンプルを純水に浸漬させ (Fig. 2d)、STO 基板と PE/ZnO 側を剥離する (Fig. 2e)。

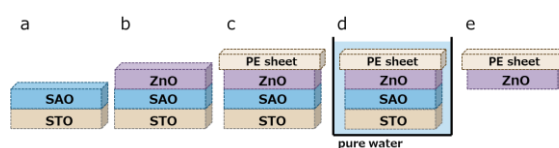


Fig. 2. Schematic process of the transfer method for fabricating flexible thin films of epitaxial ZnO.

当日は作製した ZnO/SAO/STO サンプルの結晶状態を XRD の $2\theta/\theta$ と ϕ スキャンで測定した結果について報告する。

参考文献

- [1] Lu et al., Nature Mater., **15**, 1255 (2016)
- [2] 西野ら, J. Ceram. Soc. JAPAN, **103**, 85 (1995)

6 薄膜・表面 | 一般セッション(ポスター講演): 6.5 表面物理・真空

[17p-P02-1~9] 6.5 表面物理・真空

[17p-P02-1]

SiC(0001)基板真空加熱グラフェン表面の初期熱酸化過程

○片山 遼耶¹、遠田 義晴¹ (1.弘前大院理工)

[17p-P02-2]

有機分子グラフェン界面の電子状態および伝導特性評価

○藤田 凌太¹、長門 諒浩¹、石川 陸斗¹、島津 佳弘¹、小澤 健一^{2,3}、間瀬 一彦^{2,3}、千葉 大輔⁴、津田 泰孝⁴、吉越 章隆⁴、大野 真也¹ (1.横国大院理工、2.高エネ研、3.総研大、4.原子力機構)

[17p-P02-3]

ベイズ推論に基づいたFIM像の強度の時系列解析

○世古 卓生¹、岩田 達夫¹、永井 滋一¹ (1.三重大院工)

[17p-P02-4]

CNT複合紙の電子状態と伝導特性の相関

○今堀 樹¹、長尾 健太郎¹、長門 諒浩¹、藤田 陽平¹、吉田 圭佑¹、佐々木 知嶺¹、梶山 海人¹、坂井田 樹¹、大矢 剛嗣^{1,2}、小澤 健一^{3,4}、間瀬 一彦^{3,4}、大野 真也¹ (1.横国大院理工、2.横国大 IMS、3.高エネ研、4.総研大)

[17p-P02-5]

熱可塑性エラストマーとホモポリマーのブレンド薄膜表面における蒸着金粒子の空間分布と粒径分布

○河野 恵璃奈¹、鈴木 陽香¹、入江 聡¹、佐々木 隆¹ (1.福井大工)

[17p-P02-6]

SiO₂/Si基板上でのナノダイヤモンドを原料としたグラフェン析出成長の高品質化○(M2)河原 詩絵名¹ (1.名城大理工)

[17p-P02-7]

N₂+H₂混合ガス雰囲気下における金属薄膜の窒化○竹下 佑大¹、源馬 龍太^{1,2} (1.東海大工、2.東海大マイクロナノ研)

[17p-P02-8]

結晶GSTのアモルファス化に伴う表面構造変化

○栗津原 奨太^{1,2}、新井 イサム^{1,2}、坂井 穰³、桑原 正史²、奈良崎 愛子²、片野 諭¹ (1.東洋大理工、2.産総研、3.豊島製作所)

[17p-P02-9]

Development of sulphonated graphene oxide and sulphonated PVDF membranes for fuel cells

○(D)Gagan Kumar Bhatt¹, Chellamuthu Jegannathan¹, Masanori Hara¹, Masamichi Yoshimura¹ (1.Toyota Tech. Inst.)

SiC(0001)基板真空加熱グラフェン表面の初期熱酸化過程 Initial Thermal Oxidation of Graphene Layers Formed by Annealing SiC(0001)

Substrates in Vacuum

弘大院理工 °片山遼耶、遠田義晴

Hirosaki Univ. °Ryoya Katayama, Yoshiharu Enta

E-mail: h23ms104@hirosaki-u.ac.jp

はじめに SiO₂/SiC 界面の高品質化を進める上で、SiC 表面の初期酸化過程を理解することは重要である。デバイスに主に使われている SiC(0001)Si 面は、表面処理により様々な表面再配列構造を示すことが知られている。本研究では、真空加熱により形成される炭素層表面を初期表面として、熱酸化過程を X 線光電子分光(XPS)による内殻準位スペクトルにより調べた。SiC 熱酸化による良質な SiO₂ 膜形成にはバルク炭素原子の完全な脱離が必要であり、グラフェン層を含む炭素層表面がどのように分解脱離酸化が進行するかを明らかにすることは、その後の酸化によるバルク炭素原子の脱離反応の理解につながると考えられる。

実験方法 用いた SiC 基板は化学研磨処理した 4H-SiC(0001)Si 面である。真空加熱により、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 、 $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 、およびグラフェン層表面を作製し、各表面で酸素ガスにより熱酸化させた。XPS により熱酸化中にリアルタイムで Si 2p, C 1s, O 1s 各内殻準位を測定、酸化前後室温でも測定した。XPS 励起源は単色化された AlK α 線(1486.6 eV)で、全エネルギー分解能は約 0.4 eV である。

実験結果 図 1 に、 $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 表面を 950°C で熱酸化させたときの、C 1s 内殻準位スペクトルの時間変化を、また図 2 に酸化 180 分前後での室温で測定した各スペクトルを示す。酸化前の $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 表面は、いわゆる C バッファー層が形成されている。Si 2p スペクトルには、104 eV 付近に酸化膜の成分が見られ、酸化温度が 900°C より 950°C のほうが大きい。C 1s スペクトルでは、 $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 表面にピーク分離結果を示しているが、285 ~ 286 eV の 2 つの成分がバッファー層による成分である。酸化にともない、900°C 酸化後ではわずかにバッファー層成分が見られるが、950°C 酸化後では完全に消失しており、Si 2p の酸化成分の増大と一致している。

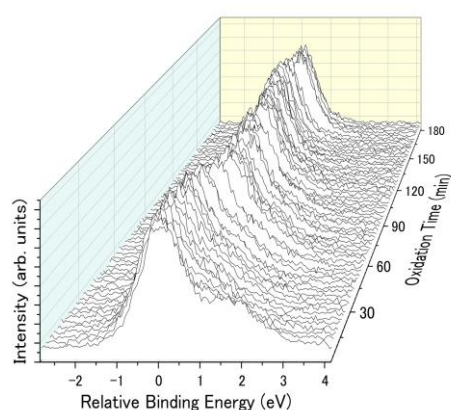


Fig. 1 Time evolutions of C 1s core-level spectra during thermal oxidation at 950°C.

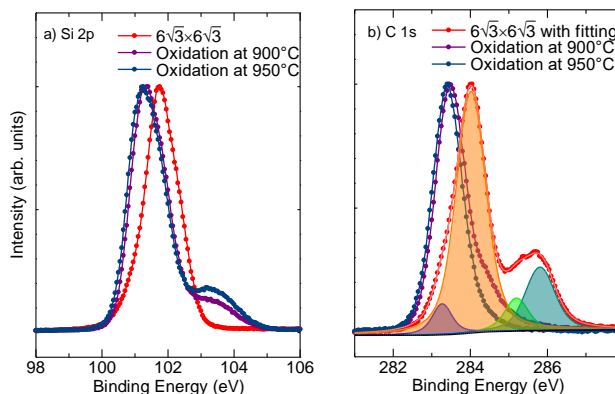


Fig. 2 (a) Si 2p and (b) C 1s core-level spectra before ($6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$) and after oxidation. The fitting result for C 1s of $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ surface is also depicted.

有機分子グラフェン界面の電子状態および伝導特性評価

Characterization of electronic states and transport properties of the interface of organic molecule and graphene

横国大院理工¹, 高エネ研², 総研大³, 原子力機構⁴ ○藤田 凌太¹, 長門 諒浩¹, 石川 陸斗¹,
島津 佳弘¹, 小澤 健一^{2,3}, 間瀬 一彦^{2,3}, 千葉 大輔⁴, 津田 泰孝⁴, 吉越 章隆⁴, 大野 真也¹

Yokohama Nat'l Univ.¹, KEK², SOKENDAI³, JAEA⁴ ○Ryota Fujita¹, Akihiro Nagato¹,

Rikuto Ishikawa¹, Yoshihiro Shimazu¹, Kenichi Ozawa^{2,3}, Kazuhiko Mase^{2,3},

Daisuke Chiba⁴, Yasutaka Tsuda⁴, Akitaka Yoshigoe⁴, Shinya Ohno¹

E-mail: fujita-ryota-mk@ynu.jp

化学気相成長法(CVD)で作製されたグラフェンは現在広く用いられる素材である。しかしこの手法で得られるのは多結晶グラフェンであり、ドメイン境界において炭素原子が 5 員環、7 員環を形成してしまう[1]。ドメイン境界と伝導特性との関係については知見が乏しい状況である。また、グラフェン上に有機分子薄膜を形成することによるドーピング効果や伝導特性の変調についても調査は不十分である。我々は、優れた電気的特性を持つオリゴチオフェン(6T)分子に着目した。電界効果トランジスタ(FET)上にこの分子の薄膜を形成することにより特性が僅かに向上するとの報告もある[2]。しかしながら、界面近傍の分子吸着構造や電子状態が性能にどのような影響を及ぼすかについての詳細な知見は得られていない。

そこで本研究では、グラフェンと 6T 薄膜との相互作用を調べることを目的として、原子間力顕微鏡(AFM)、顕微ラマン分光、X 線光電子分光(XPS)および放射光光電子分光(KEK-PF BL13B, SPring-8 BL23SU)による試料の物性評価を行った。また、FET 構造を作製し伝導特性の評価も進めた。

Fig. 1 に XPS スペクトルの結果を示す。6T 分子由来の S 内殻準位を明瞭に捉えることができた。また、ピーク強度の膜厚依存性も確認された。更に、6T 吸着試料の加熱も行い、一定の温度における分子吸着量の減少をピーク強度の低下から捉えることができた。他方、C 内殻準位においてはグラフェン基板由来の信号が重なるため、分子由来の成分のみを明瞭に分離することができなかった。そこで、放射光光電子分光を実施しピーク分離による解析や、価電子帯における HOMO 準位の解析を進めた。FET 構造の解析では、6T 薄膜を形成後の On/Off 比の伝導特性の変化が捉えられている。本報告では、フタロシアニン分子の場合も含め界面構造と電子状態および伝導特性の関係をまとめて報告する。

[1] S. M. Fus *et al.*, Prog. Surf. Sci. **92** (2017) 176.

[2] T.-J. Ha *et al.*, Appl. Phys. Lett. **101**
(2012) 033309.

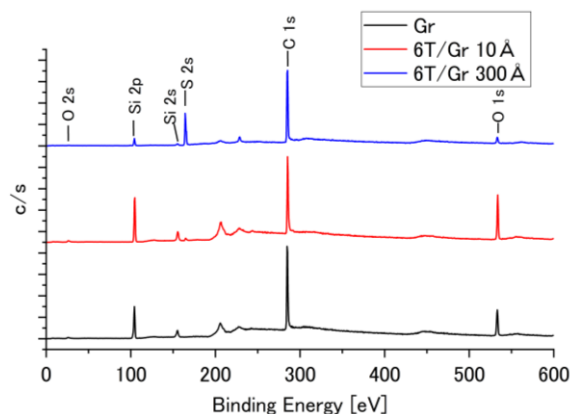


Fig. 1 6T 分子吸着した CVD グラフェンの XPS スペクトル

ベイズ推論に基づいた FIM 像の強度の時系列解析

Time Series Analysis of Intensities of Bright Spots in FIM Images

三重大院工, °世古 卓生, 岩田 達夫, 永井 滋一

Grad. Sch. of Eng., Mie Univ., °Takumi Seko, Tatsuo Iwata, Shigekazu Nagai

E-mail: 424M221@m.mie-u.ac.jp

近年の半導体デバイスの微細化に伴いナノ領域での材料組成が性能に影響するため、原子分解能での組成分析が要求される。原子分解能で試料表面の原子配列を観察可能な電界イオン顕微鏡 (FIM) 像の各輝点の強度には、試料表面原子の元素の情報が含まれる。しかし、FIM 像強度には電界強度、ガス供給関数、試料の原子種などの複数の因子を含めた定式化に至っておらず、元素情報だけの抽出が困難である。本研究では、FIM 像の各輝点の強度に対して機械学習、特にベイズ推論を活用することで、元素情報の抽出を試みている。本発表では、その第一段階として、FIM 像で観察される隣接する輝点の強度の経時変化に因果関係があるという実験事実を基に、ベイズ推論を用いた FIM 像の強度の時系列解析を行った。

タングステン試料を電界蒸発しながら FIM 像を連続撮影した時系列データを用いた。Fig. 1 は解析した W(111) の FIM 像の 1 例を示しており、注目点として中心の輝点の強度推移を、隣接する 6 つの輝点の強度推移から Python 用のベイズ推論ライブラリである PyMC を用いて推定した。ベイズ推論のモデルとして、各輝点ごとに事前分布の影響係数を算出して、これらを加算することで注目点の強度を予測するモデルを用いた。Fig. 2 は、予測された強度および 95% 信用区間を示しており、W(111) 面中心の輝点の強度推移が近接する 6 点の強度推移から予測可能であることが確認された。強度の予測に用いられたパラメータと FIM 像の強度の決定因子との因果関係を検討することで、表面原子種の同定が可能になると考えられる。講演当日は、タングステン試料における他の結晶面に加え、BCC 構造以外の純金属試料および FIM 像中に複数の原子種が観察される合金試料について解析し、予測されたパラメータと FIM 像強度の決定因子との関係を議論する。

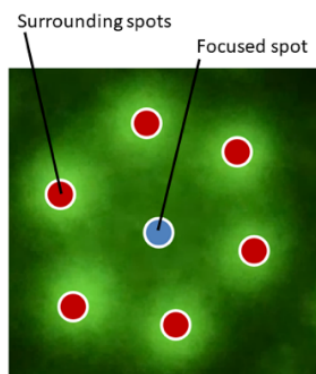


Fig.1 A focused Spot and its surrounding spots in the W(111) plane

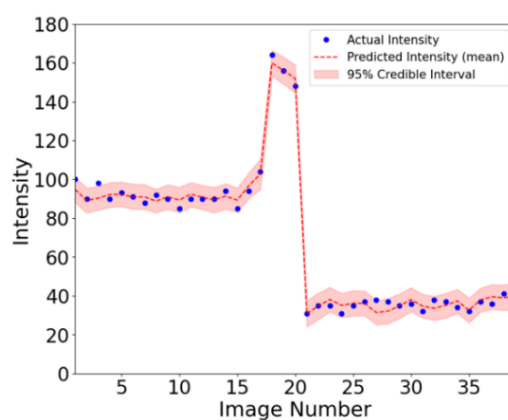


Fig.2 Prediction result of the additive model that incorporates the prior distribution of each bright spot.

【謝辞】 本研究は JSPS 科研費 23K04583 の助成を受けたものである。

CNT 複合紙の電子状態と伝導特性の相関

Relation between electronic states and transport properties of CNT composite papers

横国大院理工¹, 横国大 IMS², 高エネ研³, 総研大⁴ ○(M2) 今堀 樹¹, 長尾 健太郎¹, 長門 諒浩¹,
藤田 陽平¹, 吉田 圭佑¹, 佐々木 知嶺¹, 梶山 海人¹, 坂井田 樹¹, 大矢 剛嗣^{1,2},
小澤 健一^{3,4}, 間瀬 一彦^{3,4}, 大野 真也¹

Yokohama Nat'l Univ.¹, IMS-YNU², KEK³, SOKENDAI⁴ ○Itsuki Imahori¹, Kentaro Nagao¹,
Akihiro Nagato¹, Yohei Fujita¹, Keisuke Yoshida¹, Tomone Sasaki¹, Kaito Kajiyama¹,
Itsuki Sakaida¹, Takahide Oya^{1,2}, Kenichi Ozawa^{3,4}, Kazuhiko Mase^{3,4}, Shinya Ohno¹

E-mail: imahori-itsuki-vw@ynu.jp

カーボンナノチューブ(CNT)を含有した複合紙は、熱電素子[1]や色素増感太陽電池[2]などへの応用が期待される有望なフレキシブル導電材料である。CNT は、一般に粉末或いは分散液として供給されることが多く、応用への一つの障碍となっている。複合紙化することで、軽量、安価、フレキシブルかつ半導体と金属双方の特性を使い分けられることのできる CNT の利点を活かしたデバイス応用が期待できる。本研究では、CNT 複合紙の伝導特性と X 線光電子分光(XPS)により把握される化学結合状態および伝導に関与する価電子状態との相関に着目した解析を進めた。我々の知る限りでは、セルロース、リグニン等の紙材料、繊維材料の二次元的な XPS マッピングは試みられていない。また、これらの素材は絶縁性が高いため光電子分光測定においてチャージアップが問題となる場合もある。CNT 複合紙では、導電性が高いためチャージアップの問題を予め回避することができ、そのもとで元素分布やホール注入障壁の実空間解析が可能になることに着目した。

二次元 XPS 測定を、KEK-PF の BL-13B において実施した。内殻状態(C1s, O1s)および価電子帯のスペクトルをそれぞれ 650 eV, 100 eV の励起エネルギーで取得した。この際、チャージアップの影響が見られないことを確認した。CNT 複合紙の熱耐性を系統的に調べるため、予め 200℃～800℃で真空加熱した試料を用意し未処理試料も含めて一連の測定を行った。マクロな伝導特性は、4 探針プローバーを用いて計測した。

Fig. 1 に、400℃加熱において取得した光電子分光マッピング像を示す。内殻状態では、スペクトル強度とピーク位置をマッピングしている。一連の結果より、セルロースの熱分解反応とそれに伴うホール注入障壁の減少などの現象が明らかになった。これらの解析をまとめて報告する。

[1] K. Kawata and T. Oya, Jpn. J. Appl. Phys. **56** (2017) 06GE10.

[2] Y. Kou and T. Oya, J. Compos. Sci. **7** (2023) 232.

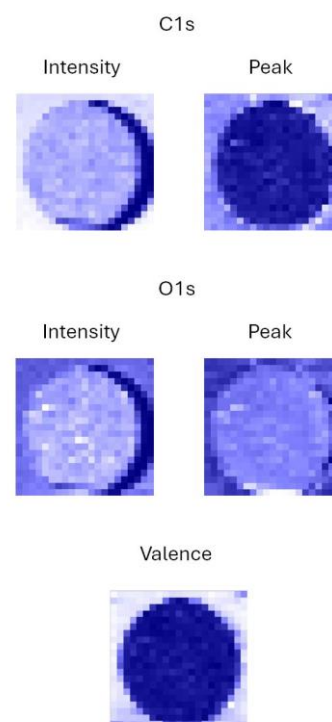


Fig. 1 400℃加熱の場合の、C 1s
O1s、価電子帯の光電子分光マ
ッピング像

熱可塑性エラストマーとホモポリマーのブレンド薄膜表面における蒸着金粒子の空間分布と粒径分布

Spatial and size distributions of vapor-deposited gold particles on the surface of thin films of blends of thermoplastic elastomers and a homopolymer

福井大工¹ °河野 恵璃奈¹, 鈴木 陽香¹, 入江 聡¹, 佐々木 隆¹

Univ. Fukui, Eng.¹, °Erina Kono¹, Haruka Suzuki¹, Satoshi Irie¹, Takashi Sasaki¹

E-mail: irie@matse.u-fukui.ac.jp

1) 緒言

熱可塑性エラストマー(TPE)はガラス転移温度が室温よりも低いソフトセグメントと高いハードセグメントからなるブロックコポリマー(BCP)である。室温ではマイクロ相分離(MPS)構造を形成し、ハードセグメントが架橋点として働くことで、エラストマーとして振舞う。MPS 構造はそれぞれの質量分率に依存し物性を左右すると考えられるが、分子の運動性など異なる表面状態について調べることは困難である。阪口他が合成した TPE[1]では相分離した薄膜表面に金を蒸着すると、ソフトセグメントリッチな領域に金粒子が多く分布し、逆に金を蒸着後、熱処理し相分離構造を形成させた場合にも同様の空間分布が見られた。[2] 本研究では一般的なエラストマーである SBS(polystyrene(PS_t)-*b*-polybutadiene(PB_d)-*b*-polystyrene)およびSIS(polystyrene-*b*- polyisoprene(PIs)-*b*-polystyrene)の薄膜とそれらに PS_t をブレンドした薄膜に金蒸着した後熱処理したときの金粒子の空間分布及び粒径分布を調べ、マイクロ相分離した薄膜表面に金を蒸着したときの金粒子のものと比較した。

2) 実験方法

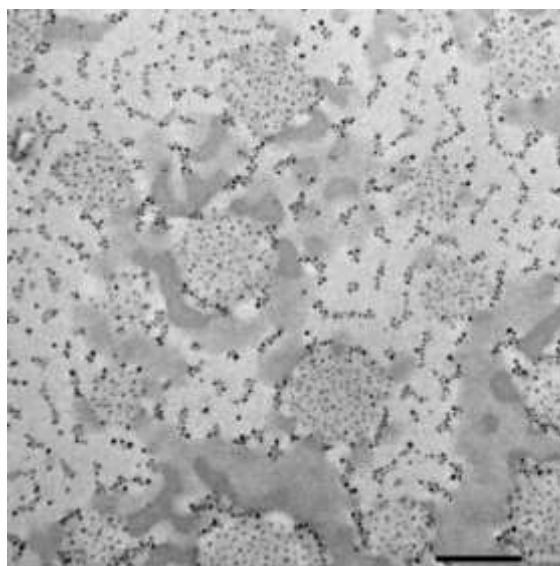
本実験で使用する TPE は、ABA 型トリブロックコポリマーの SBS(PS_t: 30%, PB_d:70%, Mw:140k)と SIS(PS_t:15%, PIs:85%, Mw: 150k)である。これらに PS_t(Mw:104k~145k, または 190k)を数種の質量比でブレンドした。BCP の薄膜はスピんキャスト(SC)法、水面滴下(WS)法、ドロップキャスト(DC)法で作製した。作製した薄膜をカーボンコートしたフォルンバール支持膜付き銅メッシュに展開し、金蒸着後に熱処理、もしくは熱処理後に金蒸着した。その後、必要に応じて四酸化オスmium(OsO₄)で染色し、透過電子顕微鏡 JEOL, JEM-2100 で観察した。

3) 結果と考察

OsO₄染色された SBS, SIS, SBS-PS_t ブレンドのいずれも薄膜の TEM 像で同様の MPS 構造が確認できた。図は金蒸着後熱処理した比較的薄い SBS-PS_t ブレンド DC 膜の TEM 像である。OsO₄で染色された暗い帯状のコントラストの領域は PB_d リッチな領域である。明るいコントラストの領域はSBS の PS_t リッチな領域である。ブレンド比を変えた薄膜の TEM 像間の比較から中間的なコントラストの円板状の領域はホモポリマーの PS_t リッチな領域であることがわかった。大きな PB_d リッチな領域には金粒子がほとんど存在していないが、小さな PB_d リッチな領域には少し大きめの金粒子が集まっていた。熱処理前の粒径はホモポリマーの PS_t リッチな領域にある金粒子のものと同程度と考えられる。また小さな PB_d リッチな領域はほぼ一定の間隔をとって並んでいた。

4) 参考文献

- [1] T. Sakaguchi *et al.*, *Polym. Bull.* **74**, 2017-2031(2017).
- [2] 山川他, 平成 29 年度繊維学会秋季研究発表会, P1-28 (2017)



TEM image of polystyrene-*b*-polybutadiene-*b*-polystyrene and polystyrene blend thin film stained by OsO₄ with gold particles deposited on the film surface. The scale bar corresponds to 100nm.

SiO₂/Si基板上でのナノダイヤモンドを原料としたグラフェン析出成長の高品質化Improvement of low-temperature precipitation of graphene on SiO₂/Si substrate using nanodiamond名城大理工¹ ○(M2)河原 詩絵名¹, 丸山 隆浩¹, 成塚 重弥¹Meijo Univ.¹, °Shiena Kawahara¹, Takahiro Maruyama¹, Shigeya Naritsuka¹E-mail: 233438010@ccmailg.meijo-u.ac.jp

はじめに：グラフェンは六員環構造からなる炭素の二次元材料であり、優れた電氣的・機械的特性を有するため、様々な分野への応用が期待されている。我々は析出法を用いて SiO₂/Si 基板上へグラフェンを直接成長することに成功している[1]。本研究では、グラフェン析出成長の低温化ならびに高品質化を目指し、グラフェンの析出成長に与える昇温・降温レートの影響を調べた。

実験方法：Si(111)基板表面を熱処理することにより300nm厚のSiO₂膜を形成した。SiO₂/Si膜上に電子ビーム蒸着装置を用い300nmのNi触媒層を蒸着し、さらに、炭素原料としてのナノダイヤモンドを滴下・乾燥させサンプル構造を作製した。赤外線ランプアニール装置を用いた真空中でのサンプルの熱処理時に、特に昇温・降温速度を変化させ、その影響を調べた。熱処理条件は500℃、1時間で統一した。熱処理後、Ni触媒をエッチング除去し、SiO₂/Si基板上に直接成長したグラフェンをラマン散乱分光法により評価した。

結果：急速に昇温・降温をおこなった場合と、昇温・降温に各1時間ずつかけゆっくりと温度変化させた場合に関し、ラマンスペクトルおよび熱処理温度プロファイルを図1および図2に示す。図1より、Dピーク、Gピーク、2Dピークが検出され、両処理方法ともにグラフェンが形成されたことがわかる。しかし、Dピーク、Gピークはともにブロードであり、アモルファスカーボンも同時に形成されていることがわかる。また、ゆっくり昇温・降温を行ったサンプルの方が、D、G、2Dピークがともに狭く鋭いものとなっている。このことは、ゆっくりとした降温過程においては、6員環の形成に時間をかけることが可能となり、500℃という低い熱処理温度でもより高品質のグラフェンの成長が可能になったことが考えられる。

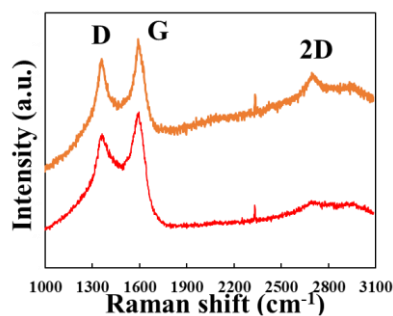


図1 ラマンスペクトル

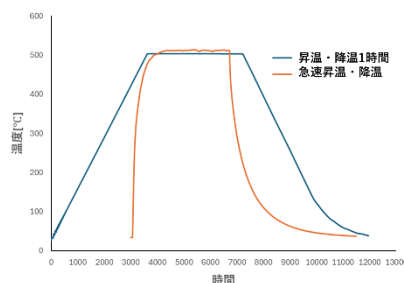


図2 熱処理温度プロファイル

[1] J.Yamada et al., Jpn. J. Appl. Phys., 55 (2016) 100302-1-4.

N₂+H₂ 混合ガス雰囲気下における金属薄膜の窒化

Nitriding of Metal Thin Film under N₂+H₂ Mixed Gas Atmosphere

東海大学大学院工学研究科¹, 東海大学マイクロ・ナノ研究センター² ○(M2)竹下 佑大¹, 源馬 龍太^{1,2}

Graduate School of Engineering, Tokai Univ.¹, Micro/Nano Technology Center, Tokai Univ.²,

○(M2)Yudai Takeshita¹, Ryota Gemma^{1,2}

E-mail: 3cajm035@mail.u-tokai.ac.jp

背景および目的

ガス窒化处理では、アンモニアが用いられるが、アンモニアが排ガスとして発生するため、排ガス処理が必要であり、アンモニアの処理には追加のエネルギーが必要になる。そのため、より環境負荷の小さい窒化处理が求められている。先行研究において細野ら[1]の実験手法を元に試料に窒化鋼を使用し、CaSi₂や、液体窒素をトラップとして用いて処理ガスの純化を図り、環境負荷の低いN₂+H₂混合ガスで窒化鋼の窒化を行えないか検討した。しかしながら、水酸化鉄の生成が確認され、窒化物の生成は確認できなかった。スパッタによって製膜した薄膜の表面は平面度が非常に高く、表面積が小さいため比較的安定で、表面の酸化、水酸化などが起こりにくいと考えられる。また薄膜を用いてN₂+H₂混合ガス雰囲気中で窒化を試みた研究も少ない。そこで本研究では、SUS304およびCr、等の窒化物形成元素を主成分とした薄膜を成膜しN₂+H₂混合ガス中における窒化を検討した。

実験方法

スパッタ装置を用いてSi基板上に多結晶金属薄膜を製膜した。卓上ガス置換炉内をArガスで置換した後、試料表面の還元のために純水素ガス(G1)を0.1 MPaまで導入し100 cm³/minの流量で流しながら、600°Cまで昇温し1 h保持した。純水素ガスを流したまま750°Cまで昇温し、N₂(G1):H₂(G1)=20:80 (cm³/min)の混合ガスを100 cm³/minの流量で流し、40 h保持した後室温まで炉冷した。窒化处理を行った試料についてSEM、GIXRD、XPSを用いて試料の評価を行った。

実験結果

図1に薄板の窒化鋼(SACM645)および工具鋼(SKD11)を用いて、上記の実験手順と同様の手順で窒化处理を行った試料の低角度入射X線回折(GIXRD)測定結果を示す。水酸化鉄の生成が確認され、窒化物の生成は確認できなかった。多結晶金属薄膜を試料に用いて窒化处理を行った実験結果については当日報告する。

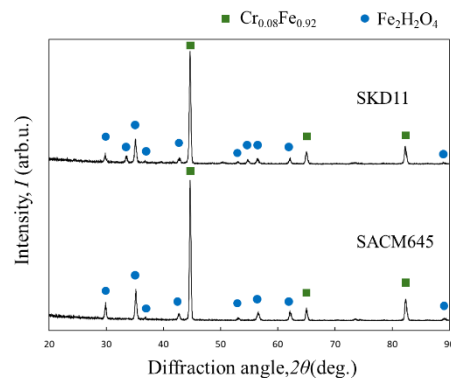


図1 GIXRD 測定結果

参考文献

- [1] 細野博士 瀧尾和弘 桑原秀行 市井一男 大石敏雄 「H₂-N₂混合ガスによるFe-Cr合金の窒化に関する熱力学的研究」日本金属学会誌第69巻(2005) 517-522.

結晶 GST のアモルファス化に伴う表面構造変化

Surface Structural Change of Crystalline GST During Amorphization

東洋大院¹, 産総研², 豊島製作所³ ○(M1) 粟津原 奨太^{1,2}, (M2) 新井 イサム^{1,2}, 坂井 穰³,

桑原 正史², 奈良崎 愛子², 片野 諭¹

Toyo Univ.¹, AIST², Toshima Manufacturing co.³, ○Shota Awaduhara^{1,2},

Isamu Arai^{1,2}, Joe Sakai³, Masashi Kuwahara², Aiko Narasaki², Satoshi Katano¹

E-mail:s36D02400038@toyo.jp

Ge₂Sb₂Te₅ (GST) に代表されるカルコゲナイドは、外部刺激によってアモルファス相と結晶相の状態を可逆的に転移させることができ、不揮発性メモリデバイスの材料として実用化されてきた。しかしながら、レーザー照射によって可逆的な相転移を行う際の、表面における構造変化はあまり調べられていない。本発表では、レーザー照射によってアモルファス相へと相転移させた GST 薄膜結晶の表面構造変化について、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて調べた結果について報告する。

Si 基板上に RF-マグネトロンスパッタ法でアモルファス GST を作製し、そのアモルファス GST を加熱することによって、面心立方構造の GST (FCC-GST)と六方最密構造の GST (HEX-GST)を得た。さらに、それぞれの結晶 GST 薄膜にパルスレーザー (パルス幅: 360 fs、波長: 520 nm、周波数: 100 kHz、レーザーパワー: 50 mW) を照射することによって再びアモルファス化を試みた。AFM タッピングモードにて表面構造を観察した後、レーザー照射後の表面についてはラマン分光測定を行い、アモルファス相へと変化していることを確認した。

FCC-GST の表面を走査範囲 3 μm で AFM にて測定した結果を図 1(a)に示す。この表面は粒状構造で構成され、算術平均粗さ R_a が 0.16 nm の平坦な表面であった。一方、HEX-GST の表面は筋張った特徴的な構造をもち、 $R_a=0.46$ nm となった(図 1(b))。FCC-GST をレーザー照射によってアモルファス GST へと戻した際に、図 1(c) の AFM 像 ($R_a=0.63$ nm) が得られた。また、HEX-GST をレーザー照射によってアモルファス GST に戻した際、高低差の大きい ($R_a=2.62$ nm) しわ状構造が出現した(図 1(d))。各図の右下に示した拡大図(走査範囲 300 nm)により、各表面は 10~20 nm 程度の粒状構造で構成されていることがわかる。パルスレーザー照射による結晶相からアモルファス相への相転移の際、GST 薄膜は粒状構造を保持した状態で粒の集合体構造が変化すると考えられる。表面構造変化の詳細については当日議論する。

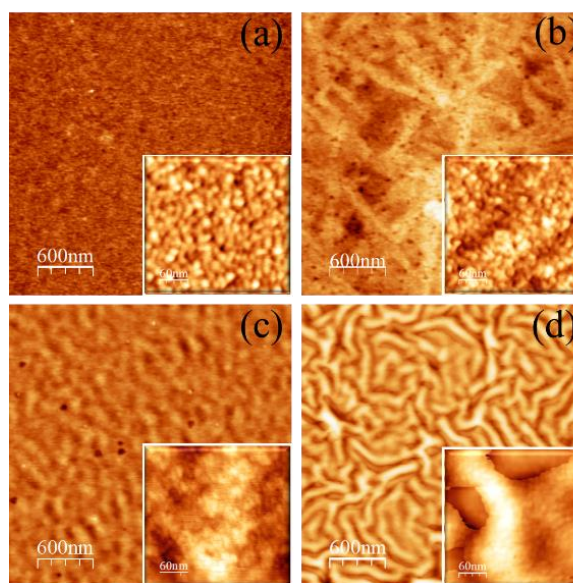


Fig.1 AFM images of (a) FCC-GST, (b) HEX-GST, (c) amorphous GST obtained after laser irradiation to FCC-GST, (d) amorphous GST obtained after laser irradiation to HEX-GST.

Synthesis of sulphonated graphene oxide and sulphonated PVDF membranes for fuel cells

Toyota Tech. Inst., Gagan Bhatt, C. Jegannathan, M. Hara and M. Yoshimura*

*Email: yoshi@toyota-ti.ac.jp

New membrane with high proton conductivity, high water uptake capacity and good thermal stability is required to make cost effective fuel cells. Herein, we synthesized sulphonated graphene oxide (SGO)[1] and sulphonated PVDF (S-PVDF) composite membranes with high proton conductivity and thermally stability.

To synthesize SGO, first graphene oxide (GO) was functionalized with sulphonate group using H_2SO_4 . H_2SO_4 was added in different amount to make and refluxed at 25°C for 3 hours and 100°C for the next 3 hours. The prepared SGO was analysed using Raman and XPS. We observed the D/G ratio increases with the increase in sulphonation. In XPS we observed clear S2p peak with SGO which was not observed in GO indicating the successful sulphonation of GO. PVDF was sulphonated using chlorosulphonic acid by magnetic stirring at 80°C . For fabrication of membranes, 1-4 wt% of SGO was sonicated in 10 ml of DMF and 1g of sulphonated PVDF (S-PVDF) was mixed with 10 ml of DMF in a separate beaker, both the solutions are mixed and stirred for 3 hours. The solution is then casted into a petri dish and put in vacuum oven to get SGO-SPVDF composite film. The surface morphology of synthesised GO was studied using SEM and AFM and we observe some fibre like structure present in GO which were not present in pristine PVDF membrane. The occurrence of fibre like structure confirms the integration of GO in the composite membranes. The performance of the composite membrane was studied for proton conductivity and thermal stability. The proton conductivity of PVDF membrane was increased to 0.22 mS/cm after addition of GO and further increase to 2 mS/cm after addition of SGO to PVDF as shown in Fig.1(a). We measured thermal stability of the membranes by TGA-DTA measurement and observed that with increasing sulphonation of PVDF the thermal stability of membranes decreases as compared to PVDF as shown in Fig.1(b).

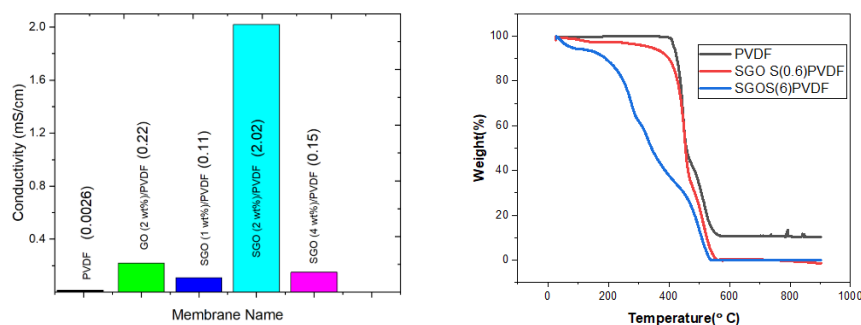


Figure 1: (a) Proton conductivity and (b) thermal stability analysis for composite membranes.

[1] Wang, G., Yang, S., Kang, N. Y., Lu, M., Hua, B., Wei, H., ... & Lee, Y. M. *J. of Membrane Science*, 668, 121239 (2023).

6 薄膜・表面 | 一般セッション(口頭講演): 6.6 プローブ顕微鏡

[17a-B4-1~9] 6.6 プローブ顕微鏡

[17a-B4-1]

溶融金属中二体間相互作用力のAFM分析

○(M2)西脇 悠人¹、宇都宮 徹¹、天野 健一²、一井 崇¹ (1.京大院工、2.名城大農)

[17a-B4-2]

フッ素含有単分子膜における摩擦帯電メカニズム

○中山 優弘¹、三島 直也¹、三坂 朝基¹、山田 剛司¹、大山 浩¹、松本 卓也¹ (1.阪大院理)

[17a-B4-3]

AFMを用いた高精度な流体のすべり計測手法の開発

○石田 遥也¹、手嶋 秀彰¹、李 秦宜¹、高橋 厚史¹ (1.九州大学)

[17a-B4-4]

走査型広がり抵抗顕微鏡による全固体電池の劣化機構解析

○蒲生 浩忠¹、佐野 光¹、清林 哲¹、城間 純¹、前田 泰¹ (1.産総研)

[17a-B4-5]

Investigation of solvation structures of Lithium-ion battery materials on clinocllore using frequency modulation atomic force microscopy

○(D)Yilin Wang¹, Kei Kobayashi¹ (1.Kyoto Univ..)

[17a-B4-6]

超高速AFMの実現に向けた超微小カンチレバーの開発

○鴨下 香恋¹、梅田 健一²、古寺 哲幸² (1.金沢大・院数物、2.金沢大・WPI-NanoLSI)

[17a-B4-7]

原子間力顕微鏡による植物細胞の外部応力による応答評価

○山崎 勇輝¹、岡野 和宣¹、細川 陽一郎^{1,2} (1.奈良先端大物質、2.奈良先端大MLC)

[17a-B4-8]

走査型イオン伝導顕微鏡を用いたバイオフィルムの3D可視化

服部 俊大¹、三輪 有平²、平井 信充²、中澤 謙太¹、○岩田 太¹ (1.静大工、2.鈴鹿高専)

[17a-B4-9]

タッピングモード走査型プローブエレクトロスプレーイオン化法を用いたヒト心臓疾患組織の質量分析イメージング

○大塚 洋一^{1,2}、新聞 秀一³、木岡 秀隆⁴、大谷 朋仁⁴、坂田 泰史⁴ (1.阪大院理、2.阪大FRC、3.阪大院工、4.阪大院医)

溶融金属中二体間相互作用力の AFM 分析

Two-body interaction in molten metal analyzed by atomic force microscopy

京大院工¹, 名城大農² ○(M2) 西脇 悠人¹, 宇都宮 徹¹, 天野 健一², 一井 崇¹

Kyoto Univ¹, Meijo Univ², Yuto Nishiwaki¹, Toru Utsunomiya¹, Ken-ichi Amano², Takashi Ichii¹

E-mail: nishiwaki.yuto.63c@st.kyoto-u.ac.jp

溶融金属中における微粒子の分散性は、合金の分散強化や不純物の凝集を抑制し、物性を向上させるために重要である。分散系の安定性は分散粒子間の二体間相互作用力に支配される。すなわち、微粒子間に斥力が働くことで微粒子は分散し、引力が働くことで凝集する。したがって、その計測手法の確立と理論構築が必要である。液体中の二体間相互作用理論として、DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 理論があるが、これは、電解質溶液中における二体間相互作用力を van der Waals 力と粒子の表面電荷による静電気力の和として記述する。したがって、電子伝導体である溶融金属中での二体間相互作用力には適用できない。実験に基づく新たな理論の構築が必要である。

液中での二体間相互作用力の測定手法として、原子間力顕微鏡 (AFM) による液体中探針-基板間相互作用力の計測がある。われわれのグループは、W 探針を用いた溶融 Ga 中での AFM 分析により、マイカ基板上では強い引力が働くが、Au 基板 (Au-Ga 合金) の場合は引力が弱まることを実験的に示した (Fig. 1(a, b)). さらに、その違いの原因として、探針と基板の疎溶媒性 (W, マイカ) ・親溶媒性 (Au) に基づく理論的説明を提案した [1]。この理論は親溶媒性探針-基板間には斥力が働くことを予測しているが、これまでそれは実験的に検証されてこなかった。そこで本発表では、親溶媒性探針を用いた溶融金属中での相互作用計測について報告する。

貴金属などの親溶媒性探針は、貴金属素材自体が柔らかいことに加え、溶媒 (溶融金属) との合金化によって測定中に探針先端形状が変化する。今回、われわれは Pt / GaInSn の合金化が Au / Ga の場合より遅いことを見出し、純 Pt よりも剛性の高い PtIr 合金を探針として用いることで、溶融 GaInSn 中での親溶媒性探針による AFM 分析を行うことに成功した。この結果、マイカ基板を用いた場合 (Fig. 1(c)) では、W 探針の場合 (Fig. 1(a)) よりも引力が抑制された。さらに、Au 基板を用いた場合では、長距離にわたって斥力が働いた (Fig. 1(d)). すなわち、溶融金属中での斥力相互作用の実験的検出に初めて成功し、さらにわれわれの提案する理論の妥当性も示された。

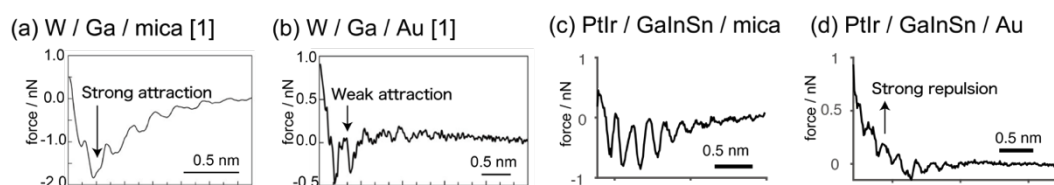


Figure 1 (a, b) Force-distance curves obtained in Ga melt with W probe on mica (a) / Au (b) substrate [1].

(c, d) Force-distance curves obtained in GaInSn melt with PtIr probe on mica (a) / Au (b) substrate.

[1] K. Amano, K. Tozawa, M. Tomita, R. Takagi, R. Iwayasu, H. Nakano, M. Murata, Y. Abe, T. Utsunomiya, H. Sugimura, T. Ichii, *RSC Adv.*

13, 30615 (2023)

フッ素含有単分子膜における摩擦帯電メカニズム

Mechanism of triboelectric charging in fluorine-containing monolayer

阪大院理¹, [○]中山 優弘¹, 三島 直也¹, 三坂 朝基¹, 山田 剛司¹, 大山 浩¹, 松本 卓也¹

Osaka Univ.¹, [○]Masahiro Nakayama¹, Naoya Mishima¹, Tomoki Misaka¹, Takashi Yamada¹,

Hiroshi Ohoyama¹, Takuya Matsumoto¹,

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

摩擦帯電は、もっとも古くから知られる帯電現象の一つである。摩擦帯電のメカニズムはいくつか提案されているが、いまだ確定されていない。最近では、フレキシエレクトリック効果が摩擦帯電の起源であるという説が提案されている [1]。フレキシエレクトリック効果とは、誘電体材料がひずみ勾配によって自発的に電気分極を示し、高い表面電位が発現する特性のことである。しかし、これらの報告の多くはシミュレーションに基づいており [1, 2]、実験的な研究は少数にとどまっている。さらに、ほとんどの研究はバルク材料を対象としており、単層材料に関する研究はほとんど行われていない。そこで本研究では、膜表面に電荷をもつフッ素含有自己組織化単分子に注目し、振幅フィードバック周波数変調原子間力顕微鏡(AM-FM AFM)[3,4]を用いて中真空・常温条件下での摩擦帯電現象を周波数シフトで検出した。参照実験として摩擦帯電が生じにくいヘキサノチオール(6-HT)膜についても同様の測定を行った。

試料作製において、マイカ表面上に真空蒸着した Au(111)基板を作製し、UV-オゾン処理をした。次に 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecanethiol (F-DT) (Fig. 1a)のエタノール溶液に 2 時間浸漬させ、SAM 膜を作製した。6-HT 膜についても同様に作成した。

AM-FM AFM を用いて一定の電圧を印加した場合、F-DT の周波数シフト測定においてのみ、間欠的にスパイクが観測された(Fig. 1b)。また、電圧の有無にかかわらずスパイクが発現することが分かった。一方で、スパイク現象はカンチレバーのローディングフォースに強く依存しており、力を大きくしていくとスパイク頻度が増加することが分かった。さらに、スパイク発生頻度のローディングフォース依存性は、フレキシエレクトリック帯電モデルの予測と良い一致を示した[1,2]。これらの結果は、周波数シフトのスパイク現象がナノスケールのフレキシエレクトリック効果によって誘発されたチップと F-DT 単分子膜間の電子移動による瞬時の表面電位変化に起因することを示唆している(Fig. 2)。今回の結果は、単一単分子層上でのナノスケールにおけるフレキシエレクトリック帯電の観察の初めての例である。

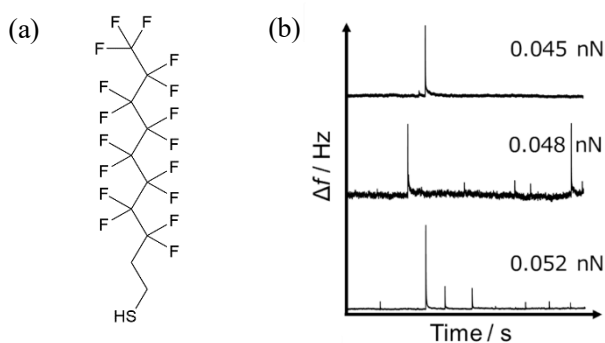


Fig.1 (a) 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecanethiol (F-DT)
(b) Loading force dependence of spike phenomenon

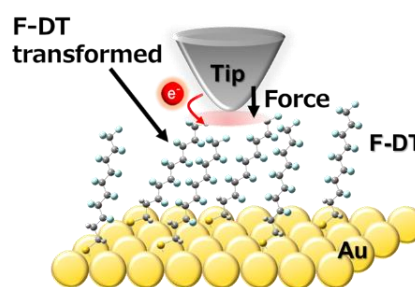


Fig.2 Mechanism of electron transfer associated with triboelectric charging

- [1] C. A. Mizzi, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **123**, 116103 (2019). [2] H. Qiao *et al.*, *Adv. Sci.* **8**, 2101793 (2021).
[3] T. Misaka *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, 090906 (2020). [4] M. Nakayama *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**, 47704 (2023).

AFM を用いた高精度な流体のすべり計測手法の開発

Development of High-Precision Fluid Slip Measurement Using AFM

九州大 °石田 遥也, 手嶋 秀彰, 李 秦宜, 高橋 厚史

Kyushu Univ., °Haruya Ishida, Hideaki Teshima, Qin-Yi Li, Koji Takahashi

E-mail:hteshima05@aero.kyushu-u.ac.jp

相変化伝熱デバイスや lab on a chip といったマイクロ、ナノスケールの流路中の流れを利用したデバイスの性能向上が求められている。そのような微細スケールでは比表面積が大きいいため、摩擦抵抗の低減、つまり「流体がよくすべる表面」の実現が喫緊の課題である。20 世紀後半における計測技術の発展により流体の「すべり」の存在が実験的に確かめられた一方、固液界面において流体がすべる原理はほとんど解明されていない。原因の 1 つにはすべり長さ計測手法の信頼性の低さによる実験的知見の不足が挙げられる。

本研究では、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いたすべり長さ計測(Fig.1)における解析方法の改良を行った。これまで主に使用されてきた 2 種類の手法「切片法」「漸化式法」を比較するため、実際に SiO_2 、HOPG、マイカ表面で計測を行って異なる手法での解析結果を比較した。その結果、既存の手法では事前に校正するばね定数と流体の粘度に大きな系統誤差が含まれ、それらがすべり長さの計算結果に大きな影響をもたらすことが分かった。そこで、これらの問題を解決する新しい手法「二変数法」を開発した。この方法では、事前に校正が必要なパラメータを 1 つのフィッティングパラメータにまとめ、そのパラメータとすべり長さを変数としてフィッティングを行う。これにより、より高精度で信頼性の高いすべり長さを導き出すことが可能になった(Fig.2)。

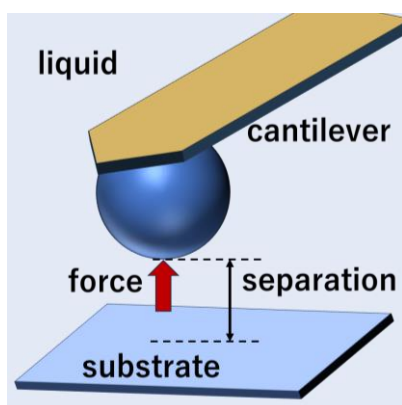


Fig.1 Schematic diagram of slip length measurement using AFM. Slip length is measured via the viscous drag generated by the flow between the probe and the substrate.

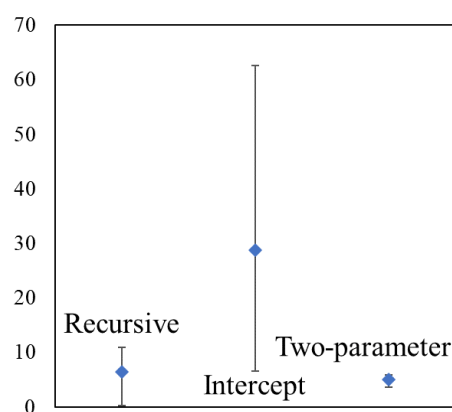


Fig.2 Slip length of water on SiO_2 surface calculated using existing methods "recursive method" and "intercept method" as well as the developed "two-parameter method."

走査型広がり抵抗顕微鏡による全固体電池の劣化機構解析

Analysis of Degradation Mechanism in All-Solid-State Battery Using Scanning Spreading Resistance Microscopy

(産業技術総合研究所) ○蒲生浩忠, 佐野光, 清林哲, 城間純, 前田 奏

Hirota Gamo, Hikaru Sano, Tetsu Kiyobayashi, Zyun Siroma, Yasushi Maeda
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan
E-mail: h.gamou@aist.go.jp

1. 緒言

従来のリチウムイオン電池の有機電解液を固体電解質に置き換えた全固体リチウムイオン電池は、高い安全性および出力特性を可能とする次世代蓄電池として期待されている。しかし、全固体電池の性能は、正極活物質と固体電解質(SE)の界面劣化によって制限されている。¹ 高いエネルギー密度およびサイクル性能の要求を満たすには、充放電に伴う正極合材中の劣化機構を理解することが重要である。我々はこれまでに走査型広がり抵抗顕微鏡(SSRM)を用いることで全固体電池用正極合材の微視的な電気伝導メカニズムを解析し、正極活物質粒子間の電気的な接触抵抗が与える影響を明らかにしてきた。² 本研究では、劣化させた全固体リチウムイオン電池の正極合材について SSRM を用いて局所抵抗を評価し、充電に伴う正極合材内の劣化機構を解析した。

2. 実験方法

LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂(NCM)に LiNbO₃ を 2 - 10 nm 程度均一に被覆したものとアルジロダイト型 SE を乳鉢で混合することで、70NCM-30SE 正極合材(重量比)を作製した。得られた正極合材を用いて、Li-In | SE | 70NCM-30SE 全固体ハーフセル(正極合材量 12.7 mg cm⁻²)を作製した。作製したセルに対して、電流密度 0.064 mA cm⁻², 電位範囲 3.0 - 4.25 V および 3.0 - 4.55 V (vs. Li⁺/Li)で充放電試験を行った。SSRM 測定用試料として、別途用意したセルを 4.25 V および 4.55 V まで充電し、その電位で温度 60 °C で 120 h 保持し、平坦な断面を得るために断面イオンミリングを行った。SSRM 測定は、Ar 雰囲気下で、試料バイアス電圧 2 V, 探針荷重 600 nN で行った。

3. 結果と考察

充放電サイクル試験における 50 サイクル後の容量維持率は、上限電圧 4.25 V で充放電したセルでは 95%, 上限電圧 4.55 V で充放電したセルでは 68%であった。より高い電位まで充電した電池において、顕著なサイクル劣化が観察された。この劣化要因について検討するために別途用意した試料について SSRM 測定を行った。Figure 1 に 4.25 V で保持した後の 70NCM-30SE の局所抵抗マッピング像を示す。全ての NCM 粒子が同程度の局所抵抗を示し、集電体まで電気的に接続されていることが示唆された。一方、4.55 V で保持した後の正極合材では、一部の NCM 粒子が、150 GΩ以上の非常に高い抵抗を示し、電気的に孤立していることを示唆した。この孤立粒子の存在は充電に伴う NCM の体積収縮に由来する可能性もある。上限電圧 4.55 V で充放電した電池で見られた容量劣化は、NCM の電気的な接触抵抗の増大が影響している可能性が示唆された。

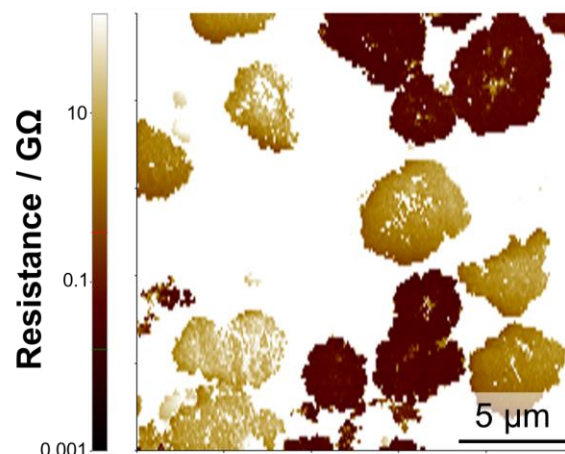


Figure 1. Local resistance mapping image of 70NCM-30SE after floating at 4.25 V vs. Li⁺/Li at 60 °C for 120 h.

謝辞

本研究は NEDO 委託事業「次世代全固体蓄電池材料の評価・基盤技術開発 (SOLiD-Next, JPNP23005)」により実施された。

参考文献

- 1) T.T. Zuo et al., *Nat. Commun.*, 12, 6669 (2021).
- 2) H. Gamo et al., *J. Mater. Chem. A*, in press. DOI: 10.1039/D4TA01634C

Investigation of solvation structures of Lithium-ion battery materials on clinochlore using frequency modulation atomic force microscopy

Kyoto Univ.¹, °Yilin Wang¹, Kei Kobayashi¹

E-mail: wang.yilin.24f@st.kyoto-u.ac.jp

At the electrode/electrolyte interface of lithium-ion batteries (LIBs), various phenomena occur, such as lithium-ion insertion/extraction, solvation/desolvation, and double electric layer formation. These processes are crucial to the functionality and performance of LIBs. However, measuring the microstructure and reaction mechanisms at this interface is challenging. Although computational methods like density-functional theory (DFT)-based simulations have been increasingly used in recent years [1], experimental techniques for direct analysis of the interfacial structure formed by electrolytes are still rare. Frequency modulation atomic force microscopy (FM-AFM) detects shifts in the resonance frequency of a cantilever beam, providing high spatial resolution and sensitivity in detecting force gradients. This allows for accurate measurement of solvated structures formed near solid-liquid interfaces with sub-nanometer precision [2,3].

In this study, we investigated the solvation structure of lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Li-TFSI) in propylene carbonate (PC) on clinochlore, which exhibits heterogeneously charged terraces, to understand the solvation structures at the interface and their dependence on the surface charges. Figure 1 shows the AFM topographic images of clinochlore in a solution of Li-TFSI in PC. Two different structures were observed on the clinochlore surface: a positively charged brucite-like layer on a negatively charged talc-like layer. Figure 2 presents a two-dimensional frequency shift map of the area marked by the green dashed line in Fig. 1(b). The averaged frequency shift curve for the talc-like more peaks compared to the brucite-like area. This difference may be attributed to the formation of different molecular assemblies by TFSI anions in the two regions, resulting in different solvation behaviors at the interface.

References

1. H. G. Steinrück, *et al.*, *Energy & Environ. Sci.* **11**, 594 (2018).
2. K. Umeda, *et al.*, *Nature Commun.* **8**, 2111 (2017).
3. Y. Yamagishi, *et al.*, *Nano Lett.* **22**, 9907 (2022).

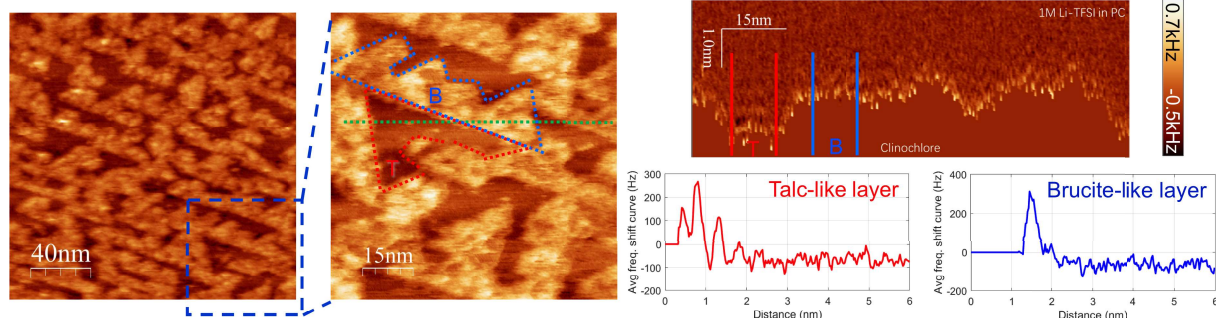


Fig. 1. (a) Large and (b) Small-area topographic images of clinochlore observed in 1M Li-TFSI in PC. (B) and (T) represent brucite-like and talc-like layers, respectively.

Fig. 2. Frequency shift map of clinochlore in 1M Li-TFSI in PC. Averaged frequency shift curves in the talc-like layer and brucite-like layers are also shown.

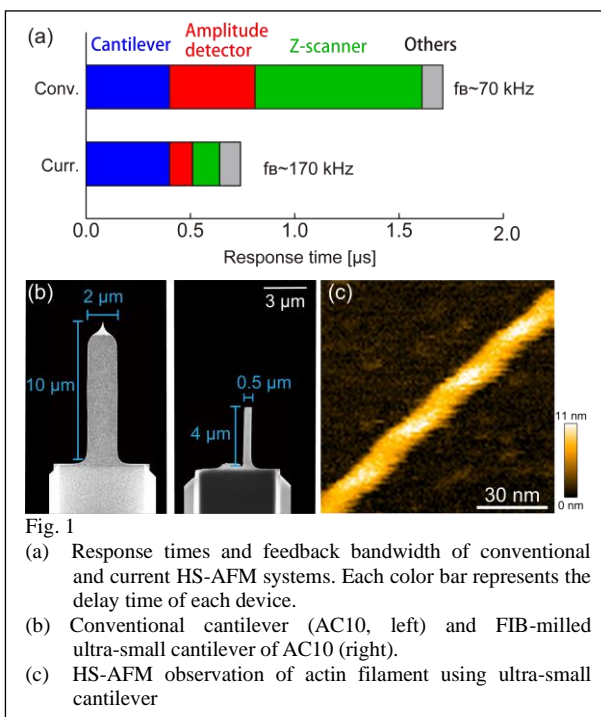
超高速 AFM の実現に向けた超微小カンチレバーの開発

Development of ultra-small cantilever to realize ultra-high-speed AFM

○(M2) 鴨下 香恋¹, 梅田 健一², 古寺 哲幸²Grad. Sch. Math. & Phys., Kanazawa Univ.¹, WPI-NanoLSI, Kanazawa Univ.²

E-mail: karen130131@stu.kanazawa-u.ac.jp

高速原子間力顕微鏡（高速 AFM）はこれまで多くの生命現象を解明してきた。しかし、現在の高速 AFM では可視化できない生命現象が数多く存在する。これは、高速 AFM の時間分解能が不十分であることが主な原因である[1]。この問題を解決するためには、律速要因である Z スキャナー、振幅計測器、カンチレバーの速度を上げる必要がある。これまで、Z スキャナーと振幅計測器の高速化が行われてきた[2] [3]。そこで、本研究では液中で高い共振周波数をもつ超微小カンチレバーの開発を行っている。従来、長さ 10 μm 、幅 2 μm で共振周波数が 500 kHz であったカンチレバーを、集束イオンビーム（FIB）を用いて加工することで、長さ 4 μm 、幅 0.5 μm で共振周波数が 3 MHz の超微小カンチレバーを製作することに成功した。また、カンチレバーのたわみを高精度に検出するための光学系の最適化に取り組んでいる。レーザーの非点収差と拡がり角、コリメーションレンズと対物レンズの開口数を適切に選択することで、より感度の高い光学系を使用した。さらに、レーザー光の戻り光ノイズを消すための工夫も取り入れ、安定的に超微小カンチレバーの変位を検出できるようになった。本発表では、改良した光学系を用いた超微小カンチレバーでの生体分子のイメージングについて議論する。



Reference

1. Umeda, K., S.J. McArthur, and N. Kodera, *Spatiotemporal resolution in high-speed atomic force microscopy for studying biological macromolecules in action*. Microscopy (Oxf), 2023.
2. Shimizu, M., et al., *An ultrafast piezoelectric Z-scanner with a resonance frequency above 1.1 MHz for high-speed atomic force microscopy*. Review of Scientific Instruments, 2022. **93**(1).
3. Umeda, K., et al., *Architecture of zero-latency ultrafast amplitude detector for high-speed atomic force microscopy*. Applied Physics Letters, 2021. **119**(18): p. 181602.

原子間力顕微鏡による植物細胞の外部応力による応答評価

Assessment of Mechanical Stimulation Response in Plant Cells using Atomic Force
Microscopy奈良先端大物質¹, 奈良先端大 MLC² ○(D)山崎 勇輝¹, 岡野 和宣¹, 細川 陽一郎^{1,2}Div. Mat. Sci., NAIST.¹, MLC, NAIST² °Yuki Yamasaki¹, Kazunori Okano¹, Yoichiroh Hosokawa^{1,2}E-mail: Yamasaki.yuki.yr3@ms.naist.jp

育った場所から動かずに生きる植物が、外的環境に如何に順応しているかを知ることは、植物生理学における重要な課題である。我々はこれまでに、AFM で得た植物細胞の表面形状と荷重変位曲線（フォースカーブ）により、植物細胞の植物壁の弾性率と細胞内圧（膨圧）を解析できる手法を開発してきており、植物細胞の定常状態の力学特性が膨圧に大きく依存することを示している。しかし、膨圧は数秒単位で調整されるため、植物細胞の外的環境の適応能力を知る上では、過渡的な力学特性も併せて明らかにする必要がある。我々はまず、膨圧の外力に対する応答に注目した。本研究では、AFM 探針により植物細胞の定点に外力加え続け、その外力に対する表面の歪の時間変化を測定することで、植物細胞の外力による応答を明らかにしようとした。

単層剥離したタマネギ表皮組織をガラスボトムディッシュ上にシリコンゴムで固定し、生理条件が保たれる純水中、もしくは浸透圧調整により膨圧が完全に失われる 0.8 M マンニトール水溶液で AFM 計測を行なった。AFM は、細胞への荷重を一定するようにカンチレバーのたわみ量を維持する測定モードで使用した。また参照試料として AFM 探針の荷重により歪まないと仮定できるハウケイ酸スライドガラスの測定も行なった。

Fig.1A に植物細胞への一定加重による細胞壁の歪の時間変化を示す。生理条件にあるタマネギ試料（赤線）で細胞の粘弾性によると考えられる変形が確認されたが、3 秒以降に粘弾性では説明できない正方向の変位が確認された。スライドガラス（黒線）にも同様の歪がみられるが、タマネギ細胞の変位に比して遥かに小さく、カンチレバーのクリープ変位は無視できるほど小さいといえる。一方で、膨圧が失われた生

理条件にない細胞（青線）では単純なクリープ変型が確認された。Fig.1B に各測定における変化量を比較した結果を示す。生理条件にない細胞（赤色）は外力により押しつぶされるだけであるが、生理条件にある細胞（青線）に外力を加えた時間に比例して膨張する傾向が見られた。これらの結果は、膨圧をもった生理条件にある生細胞に外力を加えると、細胞が外力に過剰に抵抗し、膨圧が上昇して細胞が膨張することを示唆する。

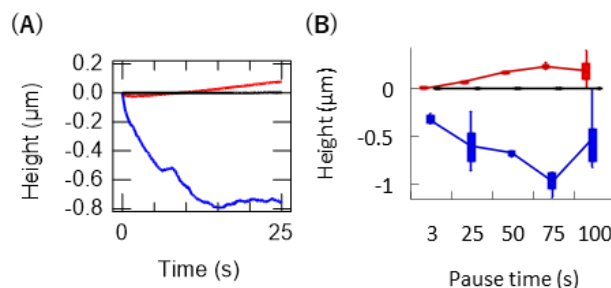


Fig. 1. AFM-based pseudo creep test to assess the mechanical properties of onion cells under different conditions. The data obtained from onion cells in water and 0.8 M mannitol, and from the glass slide in air are depicted in red, blue and black respectively. (A) depicts the height of the cantilever when paused with a constant pressing force, with the negative direction indicating the sample indentation direction. (B) displays the amount of creep measured at different pause times. The number of samples for each box plot is N = 4.

走査型イオン伝導顕微鏡を用いたバイオフィルムの 3D 可視化

Visualization of Biofilms Using Scanning Ion Conductance Microscopy

静大工¹, 鈴鹿高専², 静大電研³, 服部 俊大¹ 三輪有平², 平井信充², 中澤謙太, ○岩田 太^{1, 3}

E-mail: iwata.futoshi@ipc.shizuoka.ac.jp

バイオフィルムとは、物質表面に付着した細菌などの微生物が集団化し、細胞外高分子物質 (Extracellular polymeric substances : EPS) 等から形成した膜状の三次元構造材料のことである¹⁾。バイオフィルム中の微生物は、抗生物質や宿主免疫などの外部環境に対する耐性があり、金属表面での微生物による腐食、医療における感染危険性、食品表面の腐敗を引き起こす可能性がある。一方、バイオフィルム形成は悪影響を及ぼすだけでなく、発酵食品や発酵飲料、排水処理、海洋の石油汚染分解、土壌のバイオレメディエーションなど、バイオフィルムを積極的に利用することで、恩恵を受けられる側面もある。よって、バイオフィルムの形成を制御することは非常に有用であり、その構造の観察や物性の評価および形成メカニズムの解明などが求められている。現在、共焦点レーザー顕微鏡 (Confocal Laser Scanning Microscopy : CLSM) を用いたバイオフィルムの 3D イメージングが実現されている²⁾が、バイオフィルムへの染色の必要性や光学顕微鏡の回折限界による分解能の制限が課題である。ナノスケールでの生体試料の観察手法として、走査型プローブ顕微鏡の一種である走査型イオン伝導顕微鏡 (Scanning Ion Conductance Microscope : SICM)³⁾が開発されている。SICM は、培養液などの電解液中でイオン電流を信号として検出することで、非接触・低侵襲で試料表面の観察が可能である。よって SICM は生きた状態での生体試料の観察に適しており⁴⁾、バイオフィルムにおいても SICM のナノスケール計測が期待できる。しかしながら、表面の境界が曖昧なバイオフィルムでは、試料表面を検出して画像化する SICM の計測原理上、イメージングが困難であり、計測手法の改良が望まれる。

本研究では、SICM による試料表面近傍の 3D イメージング法を開発し、表面の境界が曖昧なバイオフィルムの可視化を目的とした。SICM のホッピングモードにおいてプローブをバイオフィルムにアプローチさせる際のイオン電流の微弱な変化を高感度に検出し、記録および表示することで、バイオフィルムのイメージングを可視化した結果について報告する。

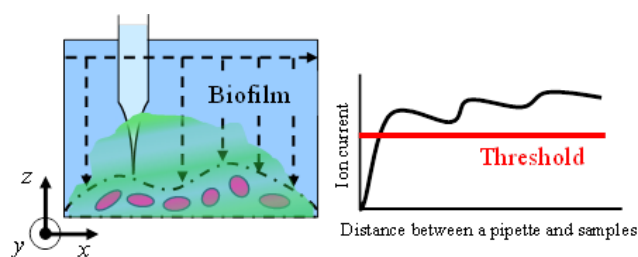


Fig. 2 Current imaging using SICM
(a) Approaching using a nanopipette,
(b) Approach curve measured on biofilms

1) N. Tanaka, *et al.*, *Sci. Rep.* **9** (2019) 8070

2) Y. Liu, *et al.*, *ACS Nano* **10** (2016) 4779-4789

3) P. K. Hansma, B. Drake, O. Marti, S. A. C. Gould, and C. B. Prater, *Science* **243** (1989) 641-643

4) T. Ushiki, M. Nakajima, M. Choi, S. J. Cho and F. Iwata, *Micron* **43** (2012) 1390-1398

タッピングモード走査型プローブエレクトロスプレーイオン化法を用いたヒト心臓疾患組織の質量分析イメージング

Mass Spectrometry Imaging of Human Heart Disease Tissue by Tapping-Mode Scanning Probe Electrospray Ionization

阪大院理¹, 阪大 FRC², 阪大院工³, 阪大院医⁴ ○大塚 洋一^{1,2}, 新聞秀一³, 木岡秀隆⁴, 大谷朋仁⁴, 坂田泰史⁴

Osaka Univ., ○Yoichi Otsuka, Shuichi Shimma, Hidetaka Kioka, Tomohito Ohtani, Yasushi Sakata

E-mail: otsuka@phys.sci.osaka-u.ac.jp

生物の構造的・機能的な最小単位である細胞は、恒常性を維持するための多種多様な分子を含む。細胞膜の構成要素でもある脂質は、生命活動において重要な役割を果たす。多様な分子構造を有する脂質・代謝物の、生体組織中の分布とその機能は未解明な点が多い。これらの分布情報を計測し、疾患状態を表現する特徴量を抽出し、生化学的・医学的意義を理解するアプローチは、細胞恒常性の変容、破綻機構を追求するうえで重要となる。

質量分析イメージング (MSI, mass spectrometry imaging) は、一度の計測で複数の分子の試料内分布を可視化でき、疾患組織の細胞変容を可視化する場合に有効である。我々はこれまでに、極微量の溶媒を用いて、生体組織の局所領域を抽出・イオン化する、タッピングモード走査型プローブエレクトロスプレーイオン化法 (t-SPESI, tapping-mode scanning probe electrospray ionization) の要素技術の開発と生体組織の MSI を報告した。t-SPESI は、生体組織の前処理を施すことなく、MSI を実施できる。

本研究では、t-SPESI 計測システムを用いて、難病疾患であるヒト拡張型心筋症 (DCM, dilated cardiomyopathy) の患者から提供された心臓組織の MSI を実施した。DCM は、心臓左室の収縮低下と左室内腔の拡張を特徴とする難病であり、本邦の心臓移植の原疾患として最も多い。一方で、DCM の診断は除外診断であり、分子病態の詳細は明らかではない。心筋細胞の健康状態を、化学情報に基づいて詳細に判別することができれば、心筋症の病理診断や治療法の研究開発への新たな情報の提供に繋がることが期待される。

t-SPESI による MSI では、クライオミクロトームで心臓組織の切片 (厚さ 10 μ m) を作製し、スライドガラスに乗せ、そのまま使用した (大阪大学研究倫理委員会承認番号 T10081)。抽出とイオン化のための溶媒として DMF/MeOH 混合溶媒 (1/1 v/v) を用いた。四重極-飛行時間型質量分析装置 (LCMS-9030、島津製作所) に接続された、t-SPESI 計測システム¹⁾を用いて、正イオンモード、および負イオンモードの計測を実施した。MSI で得られるイオン像のピクセル間距離が 25 μ m となるように、プローブの走査速度と、質量分析装置のデータ積算時間を設定した。イメージングデータの解析では、IMAGEREVEAL (島津製作所) と LIPID MAPS データベースを用いた。MSI を実施した組織切片をヘマトキシリン・エオシン (H/E) 染色を施し、イオン像との比較を行った。

正イオンモードの MSI の結果、線維化領域に局在する脂質 (図 1b)、心筋に広く分布する脂質 (図 1c) が可視化された。興味深いことに、H/E 染色組織において一見正常に見える線維化周囲の心筋細胞 (図 1a) において、アシルカルニチンと推定された脂質群のイオン信号強度が著明に低下することを見いだした (図 1d)。アシルカルニチンは、ミトコンドリア内の ATP 産生において、脂肪酸代謝のためのアシル CoA を供給する役割を担う。本結果は、線維化領域周辺における、心筋細胞のミトコンドリア代謝機能の局所的な減弱領域を可視化できる可能性が想定された。

参考文献

- 1) Y. Otsuka, et al., *Analyst*, **148**, 1275-1284 (2023).

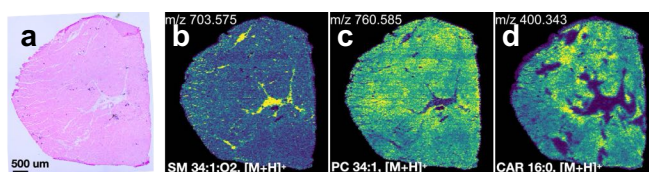


Fig.1. Representative ion images of myocardial tissue from patients with dilated cardiomyopathy.

6 薄膜・表面 | 一般セッション(口頭講演): 6.6 プローブ顕微鏡

[18a-B4-1~10] 6.6 プローブ顕微鏡

[18a-B4-1]

O₂単層膜のスピンに由来した格子歪みのAFM観察木村 光男¹、國貞 雄治²、○杉本 宜昭¹ (1.東大新領域、2.北大院工)

[18a-B4-2]

動的原子間力顕微鏡におけるエネルギー散逸の時間発展

○重野 智宏¹、安井 勇氣¹、杉本 宜昭¹ (1.東大新領域)

[18a-B4-3]

第一原理計算を用いた Si(111)-(7x7)表面における表面双極子の可視化

○住吉 晶¹、山末 耕平²、長 康雄²、中村 淳¹ (1.電通大、2.東北大)

[18a-B4-4]

Hybrid-KPFMによるSi(111)表面上の観察

○尾谷 颯太¹、菅原 康弘¹、李 艶君¹ (1.阪大院工)

[18a-B4-5]

準間接照射探針増強ラマン分光用プローブにおける電界増強特性の三次元計算

○伊藤 正尚¹、張 開鋒²、小林 圭¹ (1.京大院工、2.日立研開)

[18a-B4-6]

FIBを用いたノンギャップモードTERS探針の作製

○廣澤 和典¹、張 開鋒²、原 正則¹、吉村 雅満¹ (1.豊田工大工、2.日立製作所)

[18a-B4-7]

SICM計測における適正バイアス電圧値の検討

○亀井 翔天¹、渡邊 信嗣² (1.金沢大院・ナノ生命、2.金沢大・WPI-NanoLSI)

[18a-B4-8]

容量補償用ピペットを有する走査型イオン伝導顕微鏡におけるバイアス変調モードでの応答特性の改善

○猪股 仁志¹、中澤 謙太¹、永田 年²、河崎 秀陽²、星 治³、岩田 太¹ (1.静岡大院工、2.浜松医科大学、3.東京医科歯科大学)

[18a-B4-9]

スキャナのフィードフォワードパラメタ調整の自動化の検討

○宮下 和己¹、渡邊 信嗣² (1.金沢大・院数物、2.金沢大・WPI-NanoLSI)

[18a-B4-10]

3次元走査型力顕微鏡の高速化に資する取得データ処理手法の検討

○東 諒柊¹、熊谷 陽一¹、岡本 雅美¹、福岡 剛士¹、宮田 一輝^{1,2} (1.金沢大学、2.さがけ/JST)

O₂ 単層膜のスピンに由来した格子歪みの AFM 観察

AFM observation of spin-induced lattice distortion in O₂ monolayer

東大新領域¹ 北大院工² 木村 光男¹、國貞 雄治²、[○]杉本 宜昭¹

Univ. of Tokyo¹, Hokkaido Univ. ² Mitsuo Kimura¹, Yuji Kunisda², [○]Yoshiaki Sugimoto¹

E-mail: ysugimoto@k.u-tokyo.ac.jp

スピン軌道相互作用に起源をもつ複雑な磁気構造の発現や微小な磁気デバイスの発展により、実空間で個々のスピンを可視化する技術の必要性がますます重要となってきた。それを可能にする技術として、スピン偏極 STM や交換力顕微鏡が発展してきた。

今回、スピン誘起の格子歪みを可視化するという別のアプローチにより、局所的な磁気構造を明らかにできることを実証した。低次元スピン系として興味をもたれる酸素分子の単層膜を検証に用いた。酸素分子はスピン 1 をもち、酸素分子同士は反強磁性的に相互作用する[1]。微小な格子歪みは分子修飾探針を用いた非接触 AFM によって精密計測した[2]。

低温強磁場非接触 AFM を用いて実験を行った[3]。酸素分子を Ag(111)表面に物理吸着させると、磁気構造と相関する三角格子を形成した。12±3 K において相転移が確認でき、高温側では正三角形の格子となり低温側では反強磁性転移に伴い格子が二等辺三角形形状に歪んだ。高温側の格子定数は先行研究の LEED の結果と一致した[4]。第一原理計算によって、基板から酸素分子の電荷移動が起こることが確かめられた。この電荷移動によって酸素分子の磁気モーメントが 10%小さくなることがわかった。このスピン収縮を加味したモンテカルロシミュレーションにより、実験で得られた格子形状を再現することができた。さらに、実空間観察の特長を活かして、ドメイン境界を含む磁気構造の情報を得ることができた。120 度と 60 度の反強磁性ドメイン境界が確認でき、共に磁壁が極限的に狭いことを明らかにした。本手法により、He の単層膜や磁性分子性結晶における磁気構造を明らかにできる可能性がある。

[1] Yu. A. Freiman, and H.J. Jodl, Phys. Rep. 401, 1 (2004).

[2] M. Kimura, and Y. Sugimoto, Phys. Rev. B 106, 115432 (2022).

[3] Y. Sugimoto, and J. Onoda, Appl. Phys. Lett. 115, 173104 (2019).

[4] M. Kimura, and Y. Sugimoto, Phys. Rev. B 84, 064128 (2011).

動的原子間力顕微鏡におけるエネルギー散逸の時間発展

Time evolution of energy dissipation in dynamic atomic force microscope

東大新領域

○重野 智宏, 安井 勇気, 杉本 宜昭

GSFS, Univ. Tokyo

○Tomohiro Shigeno, Yuuki Yasui, Yoshiaki Sugimoto

E-mail: tomo2001hiro@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

走査型プローブ顕微鏡技術による表面原子の操作で、原子レベルでのボトムアップテクノロジーが確立されてきた[1, 2]。原子間力顕微鏡(AFM)を用いることにより、原子操作の際に必要な力の定量計測も可能となっている。このような計測は、カンチレバーを共振周波数近傍で振動させる、動的 AFM が用いられている。動的 AFM の一種である周波数変調法(FM)では、探針の振動を維持するために外部から供給するエネルギーから、探針-試料間相互作用によるエネルギー散逸も定量計測することができる。原子操作では、操作の前後で試料の状態が変化するため、エネルギー散逸を伴うはずである。そのため、FM-AFM を用いることで、原子操作に要する散逸の定量計測も可能であるように思える。しかし、この定量測定は未だ報告されていない。なぜなら、エネルギー散逸の計測は、カンチレバーの振動の毎周期で変化が生じることを前提としており、原子操作のようにカンチレバーの振動における一瞬のみ発生する現象を取り扱うことが困難だからである[3, 4]。

そこで我々は、動的 AFM を想定した状況において、表面原子の時間発展を記述するモデルの定式化を行った。探針-試料間に働く相互作用にはモース型ポテンシャルを仮定し、カンチレバーの振動周期に応じたポテンシャルの変化を考慮に入れて、2 状態間での遷移を求めた。2 状態として、原子操作の初期状態と終状態を選ぶことで、カンチレバーの振動下で原子の移動がどのような過程で生じるかをシミュレートしている。さらに、この過程におけるエネルギー散逸の見積もりを行ったので、この結果について報告する。

[1] D. M. Eigler and E. K. Schweizer, *Nature* **344**, 524 (1990).

[2] Y. Sugimoto *et al.*, *Nat. Mater.* **4**, 156 (2005).

[3] L. N. Kantorovich and T. Trevethan, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 236102 (2004).

[4] T. Trevethan *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 028101 (2007).

第一原理計算を用いた Si (111)-(7x7) 表面における表面双極子の可視化 Visualization of the local dipole moment at the Si(111)-(7x7) surface using DFT calculations

電通大¹, 東北大², [○](M2)住吉 晶¹, 山末 耕平², 長 康雄², 中村 淳¹

Univ. of Electro-Communications¹, Tohoku Univ.²

[○]Akira Sumiyoshi¹, Kohei Yamasue², Yasuo Cho², Jun Nakamura¹

E-mail: jun.nakamura@uec.ac.jp

物質表面の分極状態を知ることが表面における様々な反応を理解したり、デバイスの開発、評価の際に重要な基礎的知見を与える。近年、SNDM (Scanning Non-linear Dielectric Microscope) と呼ばれる顕微鏡を用いて表面分極の空間分布が観察された^[1-3]。表面顕微鏡の解釈には理論的なシミュレーションが不可欠である場合が多いが、局所分極分布を理論計算から求めた例は今までにほとんど報告されていない。今回我々は双極子モーメントに注目し、理論計算による表面双極子モーメントの空間分布可視化手法を開発した。前回の会議では、Si (111)-(7x7) DAS 表面の特徴的構造である Adatom と Restatom を持つ Si (111)-(2x2) 構造を対象として、表面双極子の空間分布を理論計算により求めるとともに、その双極子の起源を表面安定化機構を報告した。本報告では Si (111)-(7x7) DAS 構造に対する理論計算による表面双極子モーメントの空間分布を報告する。

式(1)は本研究で用いた双極子モーメントの定義を示す。 μ は座標 (x, y) における局所双極子モーメント、 ρ は全電荷密度、 z_0 は表面垂直方向の原点である。スラブモデル裏面の影響を除去するため、原点をバルクモデル中央付近に設定し、積分範囲を表面近傍に限定した。全電荷密度の算出には密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いた。

$$\mu(x, y) = \int \rho(x, y, z') \cdot (z' - z_0) dz' \dots (1)$$

Fig. 1 は前回報告した Si (111)-(2x2) 構造における表面双極子モーメントの面内分布を示す。

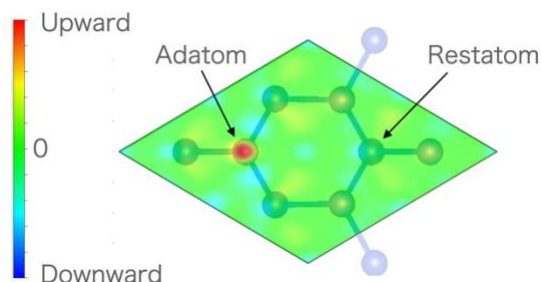


Fig.1. Distribution of Si(111)-(2x2) surface dipole moment

Adatom 近傍では上向きの表面双極子モーメントが発生していることが分かる。これは Adatom から Restatom への電荷移動によるダングリングボンドの消失とも矛盾がない。一方、Restatom 部分では Si のイオン殻のまわりに等方的に電子が分布するため局所的な双極子モーメントは消失している。これは最適化後の Restatom が初期構造であるバルク位置に比べて持ち上がったことにより、Restatom の表面軌道の軌道電気陰性度が増加^[4-5]したためである。

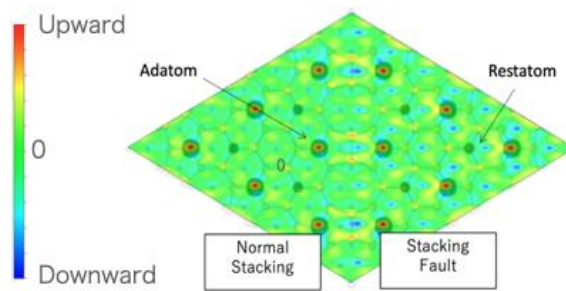


Fig.2. Distribution of Si(111)-(7x7) DAS surface dipole moment

Fig. 2 は今回報告する、Si (111)-(7x7) DAS 構造における表面双極子モーメントの面内分布を示す。Si (111)-(2x2) 構造における分布と同様に、Adatom では上向きの表面双極子モーメントが発生している。また Restatom においても Si (111)-(2x2) 構造での面内分布と同じように、局所的な双極子モーメントが消失しているのが確認できる。実際の Si (111)-(7x7) DAS 構造表面の SNDM 測定^[1-2]では表面上向き双極子モーメントの輝点が観測されているが、それは表面電荷移動によって生じた Adatom に由来するものと予測される。

- [1] Yasuo Cho *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99**, 186101(2007)
- [2] Kohei Yamasue *et al.*, Appl. Phys. Lett. **105**, 121601(2014)
- [3] Yasuo Cho, Scanning Nonlinear Dielectric Microscopy, Wood. Pub. (2020)
- [4] Jun Nakamura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 1656(1997)
- [5] Akihiro Ohtake, Jun Nakamura *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 045318(2001)

準間接照射探針増強ラマン分光用プローブにおける 電界増強特性の三次元計算

3D Calculation of Field-Enhancement Characteristics of Semi-Indirect Illumination TERS Probes

京大院工¹, 日立研開² ◯伊藤 正尚¹, 張 開鋒², 小林 圭¹

Dept. of Electronic Sci. & Eng., Kyoto Univ.¹, Research & Development Group, Hitachi Ltd.²,

◯Masanao Ito¹, Kaifeng Zhang², Kei Kobayashi¹

E-mail: m.ito@piezo.kuee.kyoto-u.ac.jp

原子間力顕微鏡(atomic force microscopy: AFM)とラマン分光法とを組み合わせた探針増強ラマン分光法(tip-enhanced Raman spectroscopy: TERS)は、試料の表面形状等の物理特性と同時にラマンスペクトルの局所的な分布を多環境で計測できる技術である。われわれはこれまでに薄膜導波路を有する間接照射 TERS 用のプローブを開発し、TERS 計測における背景散乱光の低減に成功した[1]。この導波路プローブは、大気中においてカンチレバー背面の方向に対してほぼ垂直な特定の角度から励起光を照射した場合に最も高い電界増強効果を得ることができる。ところが、入射角にずれが生じた場合、この電界増強効果は急激に減衰してしまう。このため、導波路プローブを用いた間接照射では導波路部に高い加工精度が求められ、また、液中計測時などレーザー光路媒質の屈折率が異なる場合は、大気中測定時とは別の角度から励起光を入射する必要がある。このような課題に対して、われわれは励起光を試料面に対して仰角 40 度の向きといったプローブ前方から探針先端付近へ入射する手法(準間接照射)を提案し、TERS スペクトルの取得に成功した[2]。

しかしながら、準間接照射における電界増強特性は未検討だった。そこで、図 1 のような三次元モデルを用いて有限要素法により電界増強度の計算を行った。励起光の電界増強度と試料からの散乱光の電界増強度を別々に計算し、複数の条件でラマン散乱光強度分布(図 2)を評価した。その結果、準間接照射においては、直接照射の場合と同様のメカニズムで電界増強が生じることが分かった。また、検出されるラマン散乱光強度が最大となる励起光照射位置において、背景散乱光による影響を最も抑えられると結論付けた。

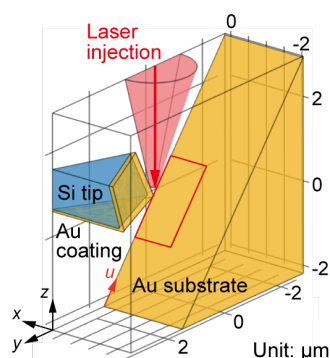


Fig. 1: Electromagnetic simulation model for field enhancement characteristics.

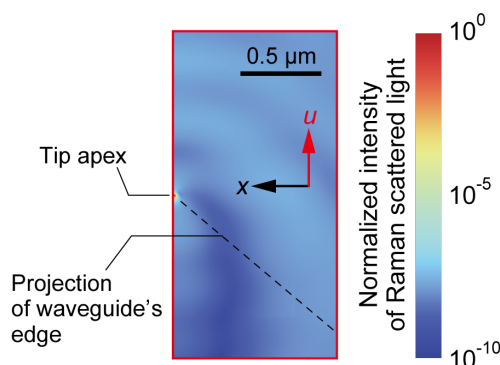


Fig. 2: Normalized Raman scattered light intensity map of the surface between the probe end and the sample surface.

[1] K. Zhang et al., *Anal. Chem.* **93**, 7699 (2021).

[2] 郎 他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22p-A307-8 (2023).

FIB を用いたノンギャップモード TERS 探針の作製

Fabrication of probes for non-gap mode tip-enhanced Raman spectroscopy using FIB

豊田工大工¹, 日立製作所² ○(M2) 廣澤和典¹, 張開鋒², 原正則¹, 吉村雅満¹

Toyota Technological Institute.¹, Hitachi, Ltd.², °Kazunori Hirosawa¹, Kaifeng Zhang²,

Masanori Hara¹ and Masamichi Yoshimura¹

E-mail: sd23435@toyota-ti.ac.jp

機能性材料やデバイスの開発においては、サブミクロンやナノメートルレベルでの組成分析や不純物の同定など、非破壊かつ高分解能での構造評価が強く望まれている。原子間力顕微鏡 (AFM) とラマン分光法を組み合わせた探針増強ラマン分光法 (TERS) は、表面の形態と、結合の種類や欠陥の有無といった化学的情報を同時に取得することができる[1]。しかし、従来のギャップモード TERS では測定試料を金基板上に配置する必要があるため、試料厚さの制約を取り除き、二次元材料の正確な測定を行うため、基板選択性のないノンギャップモードでも対応可能な高感度 TERS 用探針の開発が求められている[2]。本研究では、銀と金を合金化した探針を作製したのち、収束イオンビーム(FIB)を用いて探針先端を加工することにより SiO₂ 基板上的試料やバルク試料で増強効果が得られる探針の開発に成功した。

スピンコート法により酸化グラフェン(GO)単層膜を SiO₂ 基板上に作製し、AFM-TERS 装置 (AIST-NT + HORIBA XploRa Plus)を用いて測定を行った。

探針の作製は、Si カンチレバー (OLYMPUS OMCL-160TN-R3) を 1000°C で 8 時間加熱し、100 nm の SiO₂ 膜を形成した後、100 nm の銀をスパッタ蒸着し、HAuCl₄ 溶液に浸漬して金と銀の合金を形成した。その後、集束イオンビーム (FIB) を用いて Fig.1 (a) のように探針の先端部を加工した。この探針を用いて GO 単層膜のマッピングを行った。Fig.1 (b) に AFM の Height 像、Fig.1 (c) に D ピークのマッピング像を示す。マッピングから得られた D ピーク強度から、GO 端部を用いてこの探針の空間分解能は 25.0 nm であることが分かり、ノンギャップモードでのピークの増強が確認された。

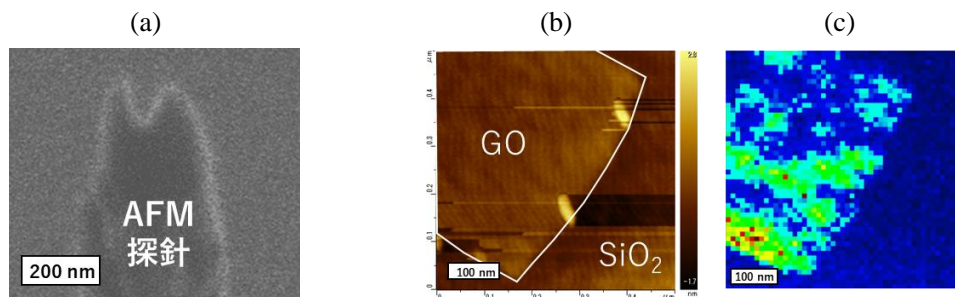


Fig.1 (a): SIM image of TERS tip after FIB processing (b): AFM image of GO monolayer (c) TERS mapping of D peak

参考文献:

- [1] Y. Cao, *et al.*, *Rev. Phys.*, 2022, **8**, 2405-4238.
- [2] W. Su, *et al.*, *Chem. Commun.*, 2016, **53**, 8227-8230.

SICM 計測における適正バイアス電圧値の検討

Considering a suitable bias voltage in scanning ion conductance microscopy

金沢大院・ナノ生命¹, 金沢大・WPI-NanoLSI² ○(M2)亀井 翔天¹, 渡辺 信嗣²

Grad. Sch. NanoLS. Kanazawa Univ.¹, WPI-NanoLSI, Kanazawa Univ.²,

Shoma Kamei¹, Shinji Watanabe²

E-mail: snake20010218@stu.kanazawa-u.ac.jp

走査型イオン伝導顕微鏡 (SICM) は、ナノピペット探針と試料表面間距離に依存する微小なイオン電流変化をフィードバック信号として表面をイメージングする走査型プローブ顕微鏡である。液中で探針が試料に触れることなくイメージングできるため、生細胞といった脆弱な生物試料の観察に用いられる。細胞表面の動態を捉えたいという要求から、時間分解能の向上が SICM では絶えず望まれている。現状では、微小イオン電流変化を検出する信号雑音比 (SNR) が SICM の時間分解能を制限している。このため、我々はこれまでに、微小電流増幅器の性能の向上や探針の静電容量を減少させることで、SICM の電流計測系の高周波ノイズを抑制し、SNR 改善を行ってきた。これらはノイズ抑制の取り組みであったが、今回、信号を大きくする SNR 向上手法を検討した。探針の内外電極間のバイアス電圧を上げることで、探針に流れる定常イオン電流は増加し、これに伴い、探針が表面に近接した際に生じる動的なイオン電流変化も大きくなる。しかしこの際、バイアス依存的な低周波ノイズ (Fig. 1a) が生じ、低周波領域での SNR が改善されないことが課題であった。そこで、本研究では、高誘電体であるホルムアミドを用いてナノピペットのノイズを低減した先行研究 [1] の手法が SICM 計測で有効であるかどうかを検討した。

先行研究ではナノピペット内外をホルムアミドと電解液の混合溶液 (以下、ホルムアミド溶液) で満たすことでノイズ低減を達成していたが、ホルムアミドは細胞毒性があるため、ピペット外へのバス溶液として用いることはできない。そこで、バス溶液として生理塩濃度である 150 mM、一方、ナノピペット内には、体積分率 20% の同塩濃度のホルムアミド溶液を充填する変更を行った。ナノピペット孔径は典型的には 100 nm 程度がよく用いられ、この条件であれば、ピペット外部に流出するホルムアミドによる細胞毒性はかなりの程度抑えられると期待した。上記の変更を行ったナノピペットにおいてバイアス依存的な低周波のノイズの振る舞いを調べた。この結果、ナノピペット内部にのみホルムアミド溶液を用いた場合でもバイアスによる低周波ノイズの増大が抑制できることが確認され、バイアスと直流電流の積と出力電力ノイズの関係において、高バイアスにおいてホルムアミド溶液を用いた方が低ノイズを実現した (Fig. 1b,c)。実際は、バイアス電圧を更に増加させるとナノピペット先端に生じる強い流れによって SICM 計測が困難になる。講演では、バイアス電圧による SICM イメージの変化から、SICM の時間分解能の向上に対する適切なバイアス電圧値を議論する予定である。

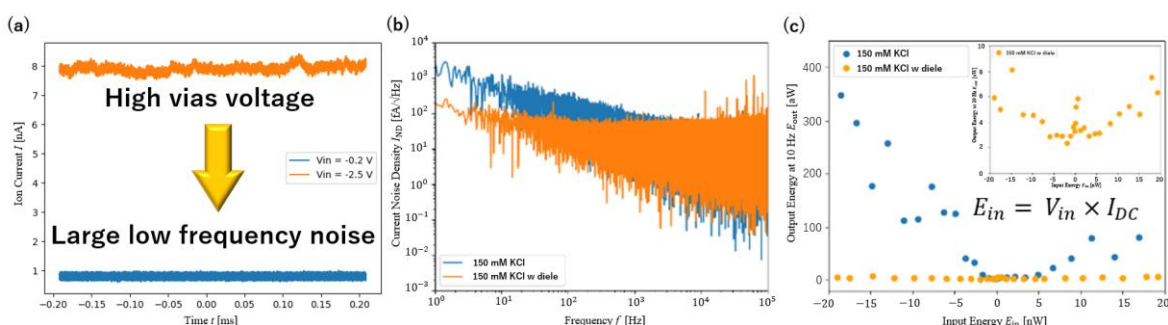


Figure 1:(a) Time courses of ion current for -0.2 and -2.5 V. (b) Noise spectral density with and without high dielectric at a bias of 1.2 V. (c) Noise energy at 10 Hz as a function of input energy of nanopipette.

参考文献

[1]Su, Shihao, et al. *Nanoscale*, 12.16: 8975-8981. (2020)

容量補償用ピペットを有する走査型イオン伝導顕微鏡における バイアス変調モードでの応答特性の改善

Improvement response characteristics of bias modulation mode scanning ion conductance microscopy with capacitance compensation pipette

静岡大院工¹, 浜松医科大学², 東京医科歯科大学³

○猪股 仁志¹, 中澤 謙太¹, 永田 年², 河崎 秀陽², 星 治³, 岩田 太¹

Shizuoka Univ.¹, Hamamatsu Univ. School of Medicine², Tokyo Medical and Dental Univ.³,

○Inomata Hitoshi¹, Kenta Nakazawa¹, Nagata toshi²,

Hideya Kawasaki², Hoshi Osamu³, Futoshi Iwata¹

E-mail: iwata.futoshi@shizuoka.ac.jp

近年、生体細胞や組織といった生体試料を顕微観察するバイオイメーキング技術は、生物学、医学、薬学などの多くの分野で求められている。こうした生体試料のナノスケールでの観察手法として走査型イオン伝導顕微鏡 (Scanning Ion Conductance Microscope: SICM)¹⁾がある。SICMは先鋭化したキャピラリーガラス管であるナノピペットをプローブとして使用する。ナノピペットが試料に接近した際の先端開口に流れるイオン電流の変化を検出することで表面形状を観察する。非接触・低侵襲で試料表面を観察できることから、細胞や組織など生体試料の観察に適している。

一般的な SICM は直流電圧を使用して試料の観察を行うが微弱な信号のため低ノイズでのイオン電流検出は容易ではない。また、試料が帯電している場合では観察が困難となることが知られている²⁾。これに対して、SN比が高く、帯電の影響を受けにくい測定手法として交流電圧を用いて走査を行うバイアス変調 SICM (Bias Modulated SICM: BM-SICM)³⁾がある。バイアス変調により、電気浸透効果や溶液電解質組成の摂動が最小限に抑えられるなど有利な点がある。しかし、BM-SICM の観察においてピペットの持つ浮遊容量により、高周波の電流ほど容量性電流が支配的になるため、試料表面に近接した際の抵抗の変化による電流変化の感度が低下してしまう。

そこで、本研究ではナノピペットを二つ使用することで浮遊容量成分を相殺する手法を開発した。図1にナノピペットの電極間の等価回路を示す。図2に BM-SICM の模式図を示す。本手法により検出信号の帯域が向上した。本研究で開発した BM-SICM によるイメージングを行い、本手法の有用性を検証した。

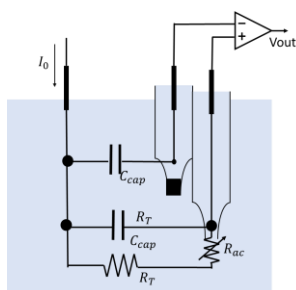


Fig. 1 Equivalent circuit

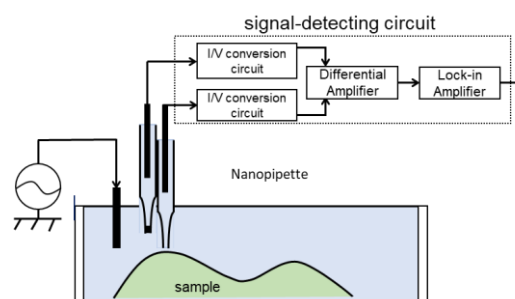


Fig.2 Schematic of the proposed BM-SICM

1) P. K. Hansma, B. Drake, O. Marti, S. A. C. Gould and C. B. Prarter, Science 243, (1989) 641

2) T. Ushiki, K. Ishizaki, Y. Mizutani, M. Nakajima, and F. Iwata, Chromosome Res. 29 (2021) 95

3) K. Mckelvey, D. Perry, J. C. Byers, A. W. Colburn, P. R. Unwin, Anal. Chem., vol. 86, no. 7, (2014) 3639

スキャナのフィードフォワードパラメタ調整の自動化の検討 Considering an Automated Method to Adjust Feedforward Controller Parameters in Scanning System

金沢大・院数物¹, 金沢大・WPI-NanoLSI²

○(M2) 宮下 和己¹, 渡邊 信嗣²

Grad. Sch. Math. & Phys., Kanazawa Univ.¹, WPI-NanoLSI, Kanazawa Univ.²,

°Kazuki Miyashita¹, Shinji Watanabe²

E-mail: miya2534@stu.kanazawa-u.ac.jp

細胞や組織といった凹凸の大きい生物試料の観察を対象とする走査型プローブ顕微鏡の計測では、大きな凹凸形状を可視化するだけでなく、凹凸の小さい平面的な局所領域を高い時間分解能で観察したいという場合がよくある。このような場合では、Z 方向に可動範囲は大きいに応答が遅いスキャナと可動範囲が小さいに応答が速いスキャナを組み合わせることで要求を満たす方法が提案されている [1]。この手法では、用いたスキャナ間に生じるクロストークをフィードフォワード(FF)制御により補正することで、スキャナを組み合わせた相乗効果が発揮できるが、用いたスキャナの特性に依存する試行錯誤的な FF 制御のパラメタ調整に手間がかかるという課題が指摘されていた[2]。さらにクロストークが複雑な場合、こういった試行錯誤的な補正が実質的に不可能になる。

この問題を解決するために本研究では、上記の試行錯誤的なパラメタ調整を自動化する検討を行った。開発した手法は、スキャナの伝達関数推定（システム同定）と低域通過型逆システム構成法[3]から FF パラメタの半自動的調整アルゴリズムを作成し、スキャナの振動の抑制を達成するものである。本手法の有効性を図(Fig.1a,blue)に示す伝達関数をもつスキャナにおいて確認した。図(Fig.1a,blue)のような伝達関数から逆関数を試行錯誤的に得るのは困難であるが、本研究で作成したアルゴリズムを用いることで図(Fig.1a,dotted line)に示す逆システムが自動的に得られる。この逆システムは、14 次の伝達関数に近似するシステム同定を行い、これから低域通過型逆システム構成法で得られる伝達関数を FPGA 上にデジタルフィルタとして実装したものである。なお、実装にあたって適切なカットオフの2次のローパスフィルタを用いた。作成した逆システムとスキャナのオープンループゲインを図(Fig.1a,red)に示す。50, 150, 300 Hz 付近に見られた補正前のスキャナの共振ピークが補正後には目立って減衰していることが確認できた。また、ステップ応答は、逆システムによる補正前(Fig.1b,blue)と補正後(Fig.1b,red)で波形整定時間が約90%減少し、パラメタを自動設定した FF 制御が有効に働いていることが示された。講演では走査型イオン伝導顕微鏡によるイメージングより本手法の有効性とその適用限界の考察を行う予定である。

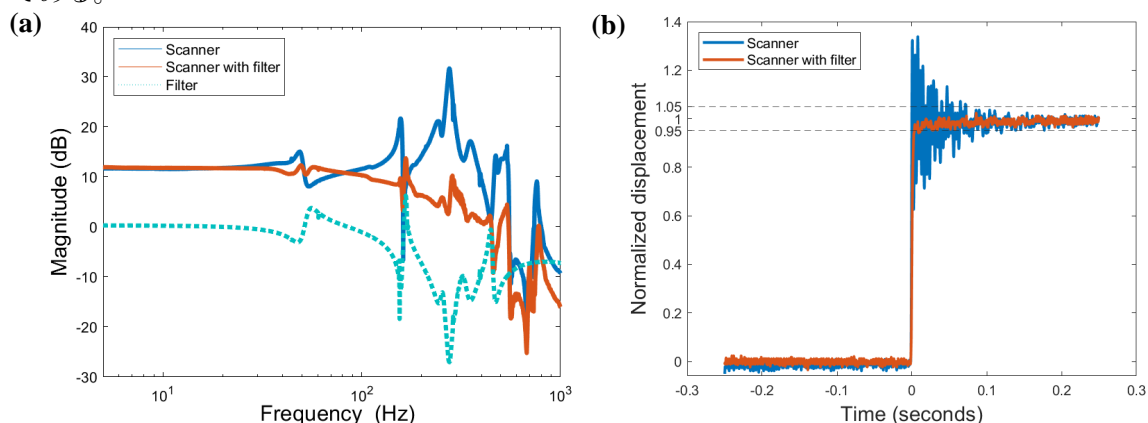


Figure 1. Scanner's frequency response; (blue) original system, (dotted line) inverse system, and (red) w/ filter. (b) Step responses (blue) before and (red) after FF controls.

References

- [1] A. P. Nievergelt et al., Scientific Reports. 5, 11987 (2015)
- [2] C.Kammer et al. IFAC PapersOnline 50-1,10437-10442 (2017)
- [3] K.Yamada, 電気学会論文誌 C,120, 1711-1719 (2000)

3次元走査型力顕微鏡の高速化に資する取得データ処理手法の検討

Data Processing Method for High-Speed Three-dimensional Scanning Force Microscopy

金沢大¹, さきがけ/JST² ○東 諒柊¹, 熊谷 陽一¹, 岡本 雅美¹, 福間 剛士¹, 宮田 一輝^{1,2}

Kanazawa Univ.¹, PRESTO/JST², ○Ryoshu Higashi¹, Yoichi Kumagai¹, Masayoshi Okamoto¹,

Takeshi Fukuma¹, Kazuki Miyata^{1,2}

E-mail: ryoshu20010919@stu.kanazawa-u.ac.jp

近年の周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) や 3次元走査型力顕微鏡 (3D-SFM) の技術革新により、秒スケールでの2次元・3次元サブナノ分解能計測が達成され、固液界面における原子レベルの動的な構造変化を捉えることが可能となりつつある。しかし、FM-AFM・3D-SFM コントローラのデータ収録の律速により、それ以上での速度の計測が困難であったことから、開発したシステムの計測帯域や SN 性能で達成可能な原子分解能観察の計測速度については十分な検証が行われていない。この問題を解決するため、最近我々は高速データ収録システムを備えた FM-AFM コントローラの開発に取り組み、20 fps での2次元液中原子分解能観察を達成した。その一方で、本収録システムの 3D-SFM への対応は行われておらず、3次元計測の速度限界については未解明のまま残されている。

本研究ではさらなる3次元サブナノスケール観察の高速化を目指し、これまでに開発した高速 FM-AFM コントローラの取得データ処理手法を 3D-SFM コントローラへ実装するための最適なアルゴリズムの検討と実装を行った。高速 FM-AFM においては、従来は FPGA 内で生成された情報をライン毎に逐次ホスト PC に転送していたが、計測速度の向上に伴い転送毎に生じるオーバーヘッドが無視できない大きさとなっていた。そこで、高速観察時のみ、2次元フレーム毎の転送方式に変更したところ、オーバーヘッドが著しく減少し 20 fps での観察が可能となった。これを参考に、本研究では従来 XZ スライス毎に逐次転送していた情報を、3次元ボリューム毎に転送する方法に切り替えた (図 1a)。これにより、1 ボリューム/秒 (vps) での3次元サブナノスケール観察が可能であることを確認した (図 1b, c)。今後はこのデータ取得手法を用いてさらに高速に計測を行い、3次元観察の速度限界について検証する。

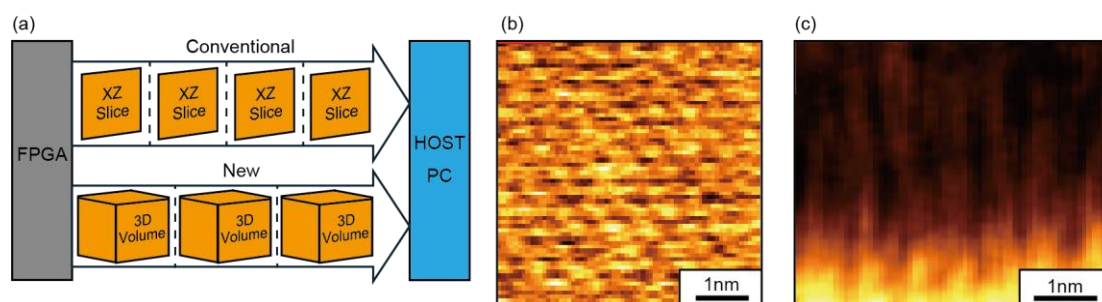


Fig. 1: (a) Design of developed 3D-SFM data processing system. (b) (c) High-speed 3D-AFM image of a cleaved mica surface obtained in PBS solution at 1 vps. (b) XY and (c) XZ cross sections.

6 薄膜・表面 | 一般セッション(ポスター講演): 6.6 プローブ顕微鏡

[18p-P03-1~11] 6.6 プローブ顕微鏡

[18p-P03-1]

パルスフォース原子間力顕微鏡を用いた発生胚のメカニクス測定

○(M2)小谷 崇博¹、山本 実季¹、垣内 琢規¹、野島 拓樹¹、岡嶋 孝治¹ (1.北大情報科学)

[18p-P03-2]

二重円偏光変調光誘起力顕微鏡による銅フタロシアニン分子のキラルマップの取得

○松谷 和歩¹、山田 喬昭¹、菅原 康弘¹ (1.阪大院工)

[18p-P03-3]

原子間力顕微鏡によるアモルファス氷表面形状測定：昇温による表面形状の変化

○日高 宏¹、都丸 琢斗¹、渡部 直樹¹ (1.北大低温研)

[18p-P03-4]

水素終端Si(100)表面上のSiナノ領域の2探針STM測定

○小野田 穰¹、Livadaru Lucian²、Wolkow Robert^{2,3}、Pitters Jason⁴ (1.福岡教育大、2.アルバータ大、3.Quantum Silicon Inc.、4.カナダ国立研究評議会)

[18p-P03-5]

出力極性制御を適用したSNDMポテンショメトリによる半導体キャリア分布測定

○宮戸 祐治¹、野崎 博樹²、間山 憲仁² (1.龍谷大 先端理工、2.東芝ナノアナリシス)

[18p-P03-6]

高温条件下におけるPdナノクラスターの接触電位差測定

○石川 涼雅¹、菅原 康弘¹、李 艶君¹ (1.阪大院工)

[18p-P03-7]

電気化学プローブを駆使した二次元材料における電極触媒能の高機能化

○熊谷 明哉^{1,2,3,4}、小川 寛人³、井田 大貴⁵、李 昊²、宮田 耕充⁶、高橋 康史^{5,7}、珠玖 仁³、若山 裕⁸ (1.千葉工大、2.東北大AIMR、3.東北大院工、4.JSTさきがけ、5.名大工、6.都立大理、7.金沢大学 NanoLSI、8.物材機構)

[18p-P03-8]

積層セラミックコンデンサのArイオンミリング加工による状態変化とケルビンプローブフォース顕微鏡による可視化

○相蘇 亨¹、稲木 由紀¹ (1.(株)日立ハイテク)

[18p-P03-9]

二重円偏光変調光誘起力顕微鏡の開発

○高柳 圭佑¹、山田 喬昭¹、菅原 康弘¹ (1.阪大院工)

[18p-P03-10]

高温炎エッチングによるタングステン探針の単結晶化

○新井 豊子¹、宇都宮 信彦¹、中野 陽平¹、富取 正彦² (1.金沢大自然、2.北陸先端科技大)

[18p-P03-11]

探針増強ラマン分光用Au蒸着カンチレバー探針の作製と性能評価

○(M1)李 碩磊¹、張 開鋒²、小林 圭¹ (1.京大工、2.日立製作所)

パルスフォース原子間力顕微鏡を用いた発生胚のメカニクス測定**Mechanics measurements of developing embryos using pulsed-force atomic force microscopy**北大情報科学¹, 小谷崇博¹, 山本実季¹, 垣内琢規¹, 野島拓樹¹, 岡嶋孝治¹Info. Sci & Tech. Hokkaido Univ.¹, Takahiro Kotani¹, Miki Yamamoto¹, Takunori Kakiuchi¹,Hiroki Nojima¹, Takaharu Okajima¹

E-mail: kotanit0522@ist.hokudai.ac.jp

発生胚の形成において、細胞の力学特性や細胞間力学的相互作用が重要な役割を果たしていることが分かってきた[1]。したがって、胚形成のメカニズムの理解には、発生胚のメカニクス測定は重要である。近年、フォースボリューム原子間力顕微鏡(AFM)によるカタユレイボヤ胚のヤング率測定が行われ、一細胞レベルの空間分解能でヤング率マッピングを取得できている[2,3]。フォースボリューム AFM は装置の共振振動により発生過程の力学特性を高い時間分解能で測定することは難しい。そこで、本研究では、非共振周波数の正弦波でマッピングの高速化が可能なパルスフォース AFM を用いて発生胚メカニクス測定を行った。発生胚の表面は凹凸が大きいため、パルスフォース法はフィードバック制御が追いつかず非接触や過剰な押込みになる場合がある。そこで、予め次の表面形状を予測して制御を行うフィードフォワード制御法を開発し、アフリカツメガエル胚(直径: 約 1 mm) を用いて、その性能評価を行った。その結果、フィードバック制御の安定性が大幅に向上し、パルスフォース AFM が発生胚のような巨大なサンプルにも適用できることが分かった。当日は詳細なフィードフォワード制御法とその性能評価について報告するとともにパルスフォース AFM によって得られた生きた発生胚の力学物性について報告する予定である。

【参考文献】

1. Nicoletta I Petridou, Zoltán Spiró, Carl-Philipp Heisenberg (2017). Multiscale force sensing in development. Nat Cell Biol. 19:581-588.
2. Yuki Fujii, Wataru C. Koizumi, Taichi Imai, Megumi Yokobori, Tomohiro Matsuo, Kotaro Oka, Kohji Hotta & Takaharu Okajima (2021). Spatiotemporal dynamics of single cell stiffness in the early developing ascidian chordate embryo. Commun. Biol. 4, 341.
3. Takahiro Kotani, Yuki Miyata, Yosuke Tsuboyama, Yuki Fujii, Takaharu Okajima* (2024), Local Intracellular stiffening of ascidian embryo in cleavage developmental stage observed by atomic force microscopy, Japanese Journal of Applied Physics 63, 04SP64.

二重円偏光変調光誘起力顕微鏡による銅フタロシアニン分子のキラルマップの取得 Obtaining chiral maps of copper phthalocyanine molecules using double circularly polarized light modulation photo-induced force microscopy

阪大院工 (M1) °松谷 和歩, 山田喬昭, 菅原 康弘

Graduate School of Engineering, Osaka Univ, °Kazuho Matsutani, Takaaki Yamada,

Yasuhiro Sugawara

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

[背景] 光誘起力顕微鏡(PiFM)は原子間力顕微鏡(AFM)をもとに、探針-試料間へ光を照射することで生じる相互作用力を力学的に検出し、そこから試料の光学特性を高分解能で測定する顕微鏡である。我々はこれまで、光照射によるカンチレバーの光熱励振の影響を除去できるヘテロダイン FM 方式の開発[1-3]、試料表面の水分子層の影響を除去し、試料表面の分子の表面拡散を防ぐ、超高真空・極低温 PiFM の開発[4]により、光誘起力を高感度・高分解能で測定できるようにしてきた。今回我々は、分子のキラリティーを測定するため、右回りと左回りの円偏光レーザーを照射可能な PiFM を開発した。ここではその装置により得られた画像を比較することで得られた銅フタロシアニン単分子のキラルマップについて報告する。

[実験と結果] 測定試料としては、銅フタロシアニン単分子膜を用いた。銅フタロシアニン分子を基板温度 78K の Ag(100)表面に蒸着した後、200°Cで 60 分加熱することで単分子膜を作製した。カンチレバーとしては市販の金コート Si 探針を Ar スパッタリングしたものを用いた。左回り/右回り円偏光レーザーによる光誘起力像とその差を計算することにより得られたキラルマップを図 1 に示す。図に示す通り左右円偏光の差分の画像から CuPc 分子のキラルマップが取得できた。しかしこの結果は基板からの影響を受けている可能性があるため現在は NaCl 分子膜上での観測を目指している。

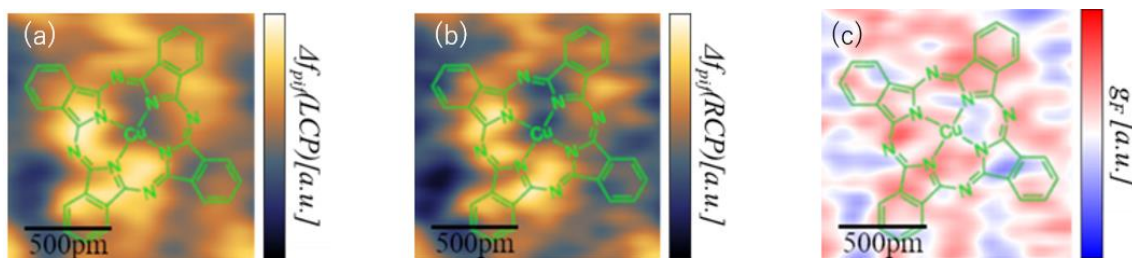


Fig.1 (a) Right-handed and (b) left-handed circularly polarized light PiFM images, and (c) chiral map.

【参考文献】

- [1] J. Yamanishi, Y. Naitoh, Y. J. Li and Y. Sugawara, *Appl. Phys. Lett.*, **110**, 123102 (2017).
- [2] J. Yamanishi, Y. Naitoh, Y. J. Li and Y. Sugawara, *Phys. Rev. Appl.*, **9**, 024031 (2018).
- [3] J. Yamanishi, Y. Sugawara et al., *Nature communications*, **12**, 3865 (2021).
- [4] T. Yamamoto, Y. Sugawara, *Rev. Sci. Instrum.*, **94**, 033702(2023).

原子間力顕微鏡によるアモルファス氷表面形状測定：昇温による表面形状の変化

Measurements of Surface Morphology of Amorphous Solid Water by Atomic Force Microscopy: Variation of Surface Morphology by Annealing

北大低温研 °日高 宏, 都丸 琢斗, 渡部 直樹

Hokkaido Univ., °Hiroshi Hidaka, Takuto Tomaru, Naoki Watanabe

E-mail: hidaka@lowtem.hokudai.ac.jp

宇宙空間には氷星間塵と呼ばれる、鉱物微粒の周りをアモルファス氷マントルで覆ったサブミクロンサイズの氷微粒子が大量に存在している。この氷星間塵の表面では、堆積した原子・分子間で様々な化学反応が生じていることが知られており、宇宙空間における化学合成において重要な役割をはたしていると考えられている。また、これら微小な氷星間塵は、衝突合体することにより質量を増大させて微惑星を形成するとも考えられており、惑星形成にも重要な役割をはたしている。どちらの過程においても、氷星間塵を覆っているアモルファス氷表面の形状は、それぞれの過程の効率に大きな影響を与える重要なパラメータであるが、アモルファス氷表面の形状に関する情報は十分とは言えないのが現状である。古くから、アモルファス氷形状に関する研究は、密度や表面積といった物性値の測定を中心に行われてきたが、実際の形状を調べるためには実空間における形状測定が不可欠である。本研究では、低温基板表面に水分子線を蒸着することにより作成したアモルファス氷薄膜の、蒸着温度やアニール温度に依存した氷表面形状の変化を低温原子間力顕微鏡（AFM）を用いて調べた。

測定には、超高真空低温走査型プローブ顕微鏡（INFINITY, Scienta Omicron）を用いた。アモルファス氷薄膜は、観察用ステージ上で、25K および 100K 冷却された Si (111) 7×7 基板上に水分子線を入射角 60° で蒸着することによりそれぞれ作成した。25K で作成したアモルファス氷は 2K/min で 120K 付近まで昇温し、各温度での表面形状を AFM で測定した。氷の表面形状をより高い空間分解能で測定するため、qPlus センサーの先端部に、先端曲率半径の小さな市販のカンチレバーを取り付けたセンサーを自作して使用した。

25K で蒸着して作成したアモルファス氷を 100K に昇温した氷の表面形状と 100K で蒸着して作成したアモルファス氷の表面形状は明らかに異なり、高温で蒸着した氷の方がより平坦な氷構造を示すことが明らかになった。これは、先行研究における表面積測定の温度依存性の結果と整合的であった。一方、低温で作成したアモルファス氷を、結晶化温度付近（~120K）までアニールすると、氷の表面形状は単純な平坦化ではなく若干局所的に隆起したような構造を示す結果が観測され、表面積測定からは推測することが出来ない現象が見られた。

水素終端 Si(100)表面上の Si ナノ領域の 2 探針 STM 測定

Two-probe STM measurements of Si nano-regions on the H-Si(100) surface

福岡教育大¹, アルバータ大², Quantum Silicon Inc.³, カナダ国立研究評議会⁴

◦小野田 穰¹, Lucian Livadaru², Robert Wolkow^{2,3}, Jason Pitters⁴

Univ. Teacher Education Fukuoka¹, Univ. Alberta²,

Quantum Silicon Inc.³, National Research Council of Canada⁴

◦Jo Onoda¹, Lucian Livadaru², Robert Wolkow^{2,3}, Jason Pitters⁴

E-mail: onoda-j@fukuoka-edu.ac.jp

多探針走査トンネル顕微鏡(STM)では近接させた複数の探針を用いることで、探針間に流れる電流や伝導特性を任意の位置・スケールで測定することが可能である。4 探針 STM を用いて、Si 等の半導体、グラフェン、トポロジカル絶縁体などの表面電気伝導や抵抗率異方性などが明らかとなっている[1]。我々は、探針と表面間に Ohmic 接触を形成させることで、4 探針ではなく 2 探針 STM を用いても Si(111)-(7×7)表面上に作製したナノ領域の電気伝導特性を計測できることを示した[2]。一方、先述した導電性の高い試料に比べて、導電性の低い試料では複数の探針間の影響(探針誘起バンドベンディングなど)が STM 測定に現れる恐れがあり、測定条件は十分に確立されているとは言えない。

本研究では、低い導電性をもつ水素終端 Si(100)表面上に STM リソグラフィによって Si ナノ領域を作製し、2 探針 STM (測定温度: 77 K) によって測定した結果を報告する。片方の探針から少数キャリア(本実験ではホール)を注入し、もう片方の探針で STM 測定を行った。図 1(a)は作製した Si ナノ領域の STM トポグラフィ像であり、Si(100)清浄表面に特有のダイマー列が確認できる。まず、ホール注入なしで Si ナノ領域を高さ一定モードで観察すると、試料電圧 0.95 V では不明瞭な像が観察され(図 1(b))、1.70 V では Si ナノ領域に $p(2\times 2)$ と $c(4\times 2)$ の混合相が確認できた(図 1(c))。次に、ホール注入をしながら高さ一定モードで観察すると、試料電圧 0.95 V でも不鮮明ながら $p(2\times 2)$ と $c(4\times 2)$ の混合相が観察され(図 1(d))、1.70 V では対称ダイマー列のような構造が確認できた(図 1(e))。先行の Si(100)清浄表面の STM 研究によると[3]、図 1(e)で現れた列は Si バックボンド列に対応することが分かった。ホール注入の有無によって STM 高さ一定像が変化した原因として、片方の探針から注入されたホールがもう片方の探針側へドリフトまたは拡散し、バンドベンディングを抑制していることが考えられる。

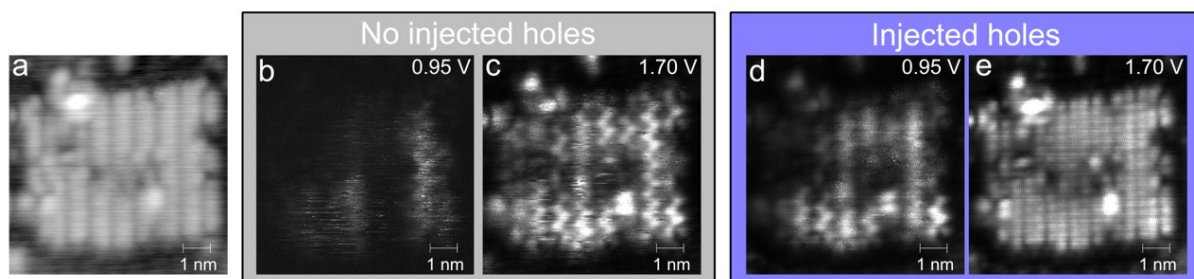


図 1. (a)STM トポグラフィ像(試料電圧(V_s)=2 V、電流(I)=20 pA)、ホール注入なしの STM 高さ一定像 (b) $V_s=0.95$ V, (c) $V_s=1.70$ V と、ホール注入ありの STM 高さ一定像(d) $V_s=0.95$ V, (e) $V_s=1.70$ V

[1] S. Hasegawa, *J. Phys.:Condens. Matter* 31 (2019) 223001.

[2] J. Onoda et al., *ACS Nano* 15 (2021) 19377.

[3] M. Yengui et al., *J. Phys.:Condens. Matter* 27 (2015) 045001.

出力極性制御を適用した SNDM ポテンシオメトリによる 半導体キャリア分布測定

Carrier distribution measurements of semiconductors by SNDM potentiometry with output-polarity control

龍谷大¹, 東芝ナノアナリシス² ○宮戸 祐治¹, 野崎 博樹², 間山 憲仁²

Ryukoku Univ.¹, Toshiba Nanoanalysis Corp.² °Y. Miyato¹, H. Nozaki², N. Mayama²

E-mail: miyato@rins.ryukoku.ac.jp

走査型非線形誘電率顕微鏡(SNDM)は、超高感度な局所容量計測手法の1つであり、半導体キャリア濃度分布を幅広いダイナミックレンジで計測できる能力を有する優れた手法である[1]。金属コート探針を半導体試料にコンタクトさせると MOS キャパシタが形成されるので、通常の SNDM ではその C-V カーブの傾き(dC/dV)に相当する信号を測定し画像化する。この dC/dV 信号強度は、直流バイアス電圧にも依存する。Fig. 1 に示すように C-V カーブが最も急峻となる変曲点において、dC/dV 信号は極値をとる(以降、このバイアス電圧を変曲点電圧: V_{ip} と呼ぶ)。従来、SNDM の測定においては、直流バイアスを印加せず、つまりゼロに固定して測定するのが通常であったが、キャリア濃度だけでなく試料表面にトラップされた電荷(フラットバンドシフトの原因)にも C-V カーブは依存するので、dC/dV 信号は一意に決まらない。そのため、得られた dC/dV 信号を元に濃度を推定することは難しく、表面電荷の状態によっては p/n の極性さえも反転することが起こり得る。そこで本研究では、定量性や信頼性を向上することを目的に、SNDM ポテンシオメトリ(SNDP)を応用して変曲点電圧にバイアス電圧をトラッキングし、dC/dV 画像を取得することを試みている。具体的には d^2C/dV^2 信号がゼロになるように電圧フィードバック制御をすれば良く、その効果について検証している[2]。また、こ

れと同様の手法が走査容量力顕微鏡でも報告されている[3]。しかし、Fig. 1 に示したように p 型、n 型半導体で C-V カーブの極性が変わるため、変曲点電圧にトラッキングするにはフィードバック極性を適宜、逆にする必要があるが、これを達成した例は報告はされていない。今回、極性に応じてバイアスフィードバック制御する手法を開発したので、その内容について報告する。

今回の SNDP における核心は、Fig. 1 に示したように p 型と n 型の違いで dC/dV 信号と d^2C/dV^2 信号の両方の極性が変わることを利用し、dC/dV 信号の正負で d^2C/dV^2 信号によるフィードバック制御電圧の極性を反転させることである。それを実現する装置セットアップを Fig. 2 に示す。交流バイアス(周波数: ω)で変調し、その時の SNDM 信号の ω 成分と 2ω 成分をロックイン検波する。それぞれ、dC/dV および d^2C/dV^2 信号に対応する。 ω 成分の正負により、 2ω 成分の d^2C/dV^2 信号によるフィードバック制御電圧の極性を反転させる回路を、FPGA で実現した。これにより、p 型/n 型どちらの半導体でも変曲点電圧にバイアス電圧をトラッキングできる。発表当日は詳細な結果および現状の課題等についても議論する。

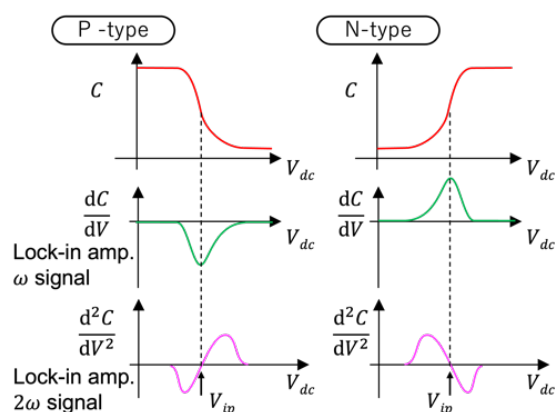


Fig.1 C-V curves obtained in p- and n-type semiconductors. The dC/dV and d^2C/dV^2 curves correspond to ω and 2ω signals detected by a lock-in amplifier, respectively.

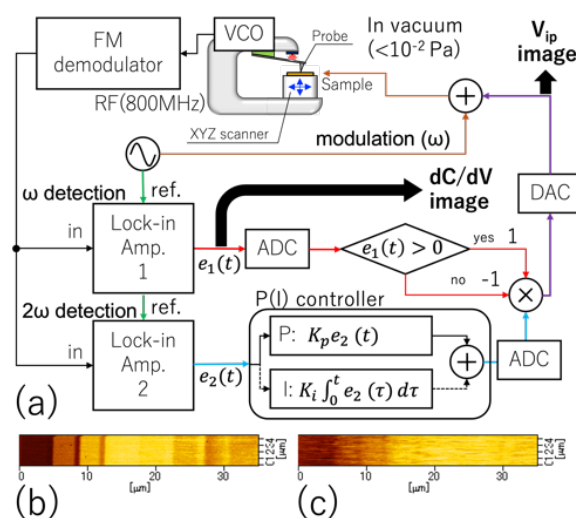


Fig.2 (a) Setup of SNDM potentiometry with output-polarity control for tracking the inflection point in the C-V curve. (b) dC/dV and (c) V_{ip} images of a p-type standard sample obtained by this setup.

[1] Y. Cho, Jpn. J. Appl. Phys. 56, 100101 (2017).

[2] 宮戸 他, 第 84 回応用物理学会秋季講演会 22p-A307-2 (2023).

[3] R. Fukuzawa, *et al.*, Meas. Sci. Tech. 33 065405 (2022).

高温条件下における Pd ナノクラスターの接触電位差測定

Measurement of the contact potential difference of Pd nanocluster on $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ under high temperature Without Feedback KPFM

○石川 涼雅、菅原 康弘、李 艶君

Osaka Univ., °Ryoga Ishikawa, Yasuhiro Sugawara, Yan Jun Li

E-mail: u526658d@ecs.osaka-u.ac.jp

[研究背景]

金属酸化物はその表面上に金属微粒子を担持する事で触媒担体として働く。この触媒効果において、金属表面上の欠陥構造が重要な役割を示す事は分かっているが、高温条件下における具体的な働きは分かっていない。現在挙げられている仮説の一つに、金属酸化物中の欠陥と金属微粒子間の電荷移動現象がある。この局所的電荷状態を測定する方法としてケルビンプローブフォース顕微鏡(KPFM)がある。そこで我々は、NiAl(110)基板上に作製したアルミナ超薄膜の上にパラジウム原子を吸着させた試料を用いて、KPFM で金属酸化物上の欠陥と金属微粒子間の電荷移動の観察を目指した。特に今回の発表では、高温条件下において、Pd 原子を吸着させたアルミナ薄膜上での接触電位差の変化について発表する。

[研究内容、結果]

本研究で用いた実験装置は、自家製の光てこ室温原子間力顕微鏡(AFM)である。周波数一定モードで高さ情報を取得し、同時測定で KPFM を行い、接触電位差(V_{CPD})情報を取得した。試料となるアルミナ薄膜は、NiAl(110)を酸化することで作製し、そこに電子ビーム蒸着法を用いてパラジウム原子を蒸着させている。図1 は 600K(a)、及び 900K(b)でアニーリング後のトポグラフィー像であり、クラスターサイズが変化していることが分かる。我々の先行研究より、線欠陥上では酸素原子が一つ不足することから正に帯電しているため[1]、負に帯電した Pd 原子は集中して吸着することが分かっている。本発表では、高温条件下において、線欠陥上での Pd 原子の V_{CPD} の変化及び局所的な電荷状態について議論する。

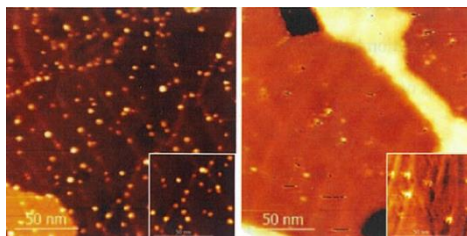


図1 Pd/ Al_2O_3 /NiAl(110)におけるトポグラフィー像 (a)600K (b)900K

[参考文献]

[1] S. Zou, H. Yokoyama, Y. Sugawara, Y. J. Li. *J. Phys. Chem. C* 124, 21641–21645 (2020).

電気化学プローブを駆使した二次元材料における電極触媒能の高機能化

Emergence of electrochemical catalytic activity via an electrochemical-probe

on two-dimensional materials

千葉工大¹, 東北大 AIMR², 東北大院工³, JST さきがけ⁴, 名大工⁵, 都立大理⁶, 金沢大学 NanoLSI⁷,

物材機構⁸ ○熊谷 明哉^{1,2,3,4}, 小川 寛人³, 井田 大貴⁵, 李 昊², 宮田 耕充⁶,

高橋 康史^{5,7}, 珠玖 仁³, 若山 裕⁸

Chiba Tech.¹, Tohoku Univ. AIMR², Tohoku Univ.³, JST-PRESTO⁴, Nagoya Univ.⁵, Tokyo Metro.

Univ.⁶, Kanazawa Univ. NanoLSI⁷, NIMS⁸,

○Akichika Kumatani^{1,2,3,4}, Hiroto Ogawa³, Hiroki Ida⁵, Hao Li², Yasumitsu Miyata⁶, Yasufumi

Takahashi^{5,7}, Hitoshi Shiku³, Yutaka Wakayama⁸

E-mail: kumatani.akichika@it-chiba.ac.jp

【緒言】電極触媒は電気化学反応を利用して水素を効率的に発生させる水素発生反応やアンモニアを精製する窒素還元反応などを通して、多様なエネルギー問題への課題解決のための研究が盛んに進められている。近年では、特に二次元材料が卓越した電極触媒能を示す事例が多く報告されている。しかし、二次元材料の電気化学的に活性な領域に注目するとその大半はエッジ領域に起因しており、大多数を占めるベーサル領域での反応性は乏しい。我々も電気化学反応を可視化する走査型プローブ顕微鏡の一種であるナノ電気化学顕微鏡 (SECCM) を用いて、二次元材料の電極触媒応用として代表的な二硫化モリブデン (MoS_2) にてその現象を確認している。そこで本研究では、 MoS_2 の不活性サイトであるベーサル領域を高機能化するために、SECCM の探針である電気化学プローブに意図的に電圧掃引を繰り返し行うことで、ベーサル領域に高活性な電極触媒能を示す構造欠陥面の導入を試みた。

【実験・結果】測定試料には、CVD 法で作製した数層からなる MoS_2 ナノシートを用いた。SECCM の電気化学プローブには、電解液 (0.5M H_2SO_4) と疑似参照・対極 (パラジウム) を充填した開口径: 100 nm 以下のガラスナノピペットを用いた。掃引速度 100 mV/s にてリニアスイープボルタンメトリー (LSV) 測定を繰り返し行い、水素発生反応に伴う電流応答の変化を観測した (Fig. 1)。その後、試料表面をマッピングすることでベーサル領域全体の高機能化についても確認している。更に、現在では他の低次元材料や電極触媒反応にも応用し、それぞれ同様に高機能化に成功している。

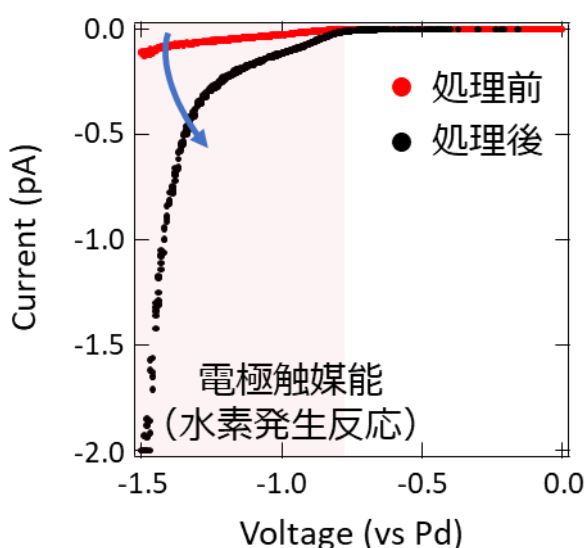


Fig.1 LSV results after voltage sweeping process via electrochemical probing for emergence of electrochemical HER.

積層セラミックコンデンサの Ar イオンミリング加工による状態変化と ケルビンプローブフォース顕微鏡による可視化

Surface state transitions of Ar ion-milled Multi-Layer Ceramic Capacitor and their
visualization using Kelvin Probe Force Microscopy

株式会社日立ハイテク¹ °相蘇 亨¹, 稲木 由紀¹

Hitachi High-Tech Corporation¹, °Toru Aiso¹, Yuki Inagi¹

E-mail: toru.aiso.ka@hitachi-hightech.com

【はじめに】走査型プローブ顕微鏡は形状計測だけでなく様々な局所物性が測定可能であるが、試料の表面状態に敏感なため、表面に付着したコンタミネーションや形成された酸化膜が測定に影響を及ぼし、再現性や測定精度を低下させる要因となっている。最表面の除去には 10 kV 以下の Ar イオンビームによる平面ミリング加工が有用だが、高エネルギーのイオンビームが試料に照射すると、試料表面に注入された Ar イオンが最表面の電気特性を変化させ、時間経過と共に復元する現象が確認されている^[1]。積層セラミックコンデンサ (MLCC: Multi-Layer Ceramic Capacitor) の断面に、加速電圧が異なる Ar イオンビームを照射し、ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM: Kelvin Probe Force Microscopy) を用いて、MLCC 電極間に電圧印加しながら電極間の電位分布を測定し、加速電圧によって電極間の電位分布にどのような変化が現れるかを検証した。

【実験】市販の MLCC を電極が露出するまで Ar イオン断面ミリング加工を常温で実施。形成された加工変質層を除去するため、平面ミリング加工を追加で行い、MLCC の両電極に 5 V 印加した状態で、KPFM により電位像を数時間にわたり連続取得。加工条件を 2 kV, 1.5 kV, 1 kV と変えながら繰り返し同様の測定を実施。一連の測定後 5 日経過した後、再度 KPFM 測定を実施した。

【結果】Fig. 1 に示すように、断面ミリング後の平面ミリング追加加工によって誘電体層の電位分布が大きく変化し、加速電圧を下げるほど、誘電体層の電位勾配は増加した。また、1 kV の平面ミリング後 5 日経過した後の電位勾配はさらに増加したため、誘電体層に打ち込まれた Ar イオンが電位分布を変化させ、時間経過と共に Ar イオンが脱離したものと推察される。その仮説を立証するため、大気中と真空中で電位勾配の時間変化に差が見られるか検証した結果について、当日報告する。

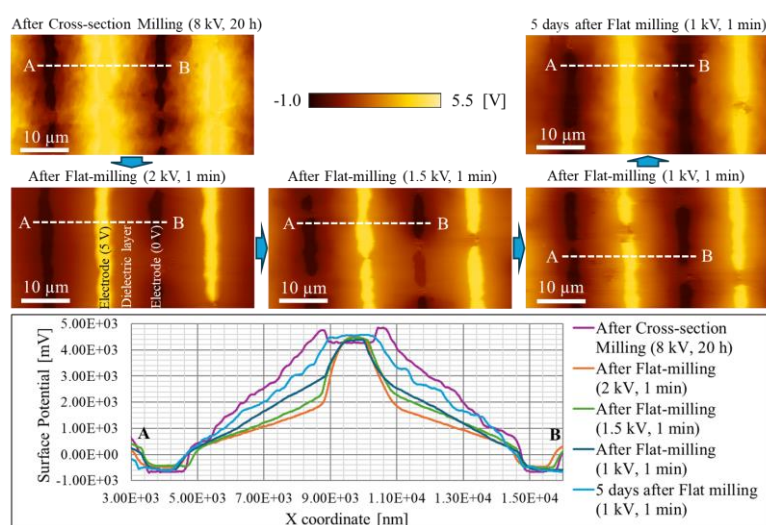


Fig. 1. Changes in surface potential profile after milling at each acceleration voltage.

[1] 日立ハイテク会員制サイト S.I.navi, アプリケーションデータシート HTD-AFM-048

二重円偏光変調光誘起力顕微鏡の開発

Development of a dual circular polarization modulation
photo-induced force microscope

阪大院工 ○(M1)高柳 圭佑, 山田 喬昭, 菅原 康弘

Graduate School of Engineering, Osaka Univ., ○Keisuke Takayanagi, Takaaki Yamada,
Yasuhiro Sugawara

E-mail: kei.taka@ap.eng.osaka-u.ac.jp

【背景】光誘起力顕微鏡(PiFM)は、原子間力顕微鏡(AFM)が基となった、探針と試料間への光照射で生じる局在場光の勾配を力として検出する顕微鏡であり、物質の光学特性を高分解能で測定することができる。当研究室ではこれまで、大気分子の影響を取り除くことができる超高真空(UHV)環境下において、高分解能を実現するヘテロダイン FM 方式を開発し[1-3]、半導体量子ドット[4]やペンタセン分子[5]の高分解能観察を行ってきた。今回我々は、光誘起力を用いて物質のキラル光学効果の測定を行うための装置系の開発を行った。ここでは、その装置系について報告する。

【実験と結果】光誘起力を用いて物質のキラリティーを測定するためには、右円偏光に対する光誘起力と左円偏光に対する光誘起力の差を測定する必要がある。図は、二重円偏光変調光誘起力顕微鏡の概要を示している。変調周波数の異なる右・左円偏光を探針と試料間に照射し、周波数シフトからロックイン検出することによって、それぞれの円偏光による光誘起力を測定している。この差分をとることで、キラル像を得ることができる。発表当日には、装置系の詳細を発表する予定である。

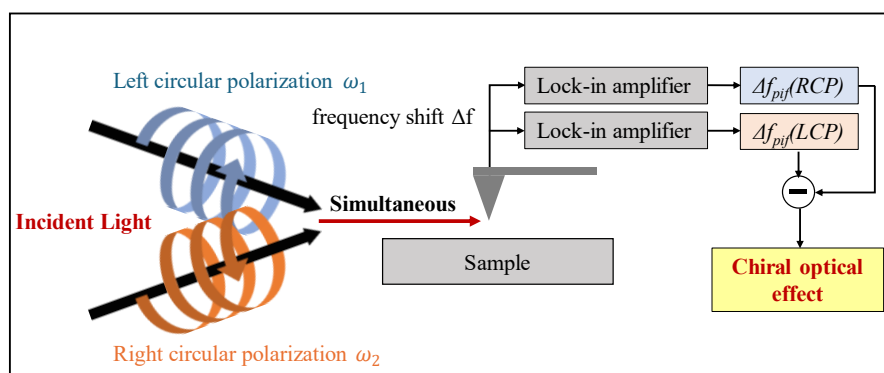


Fig1. Overview of dual circular polarization modulation
photo-induced force microscopy

【参考文献】

- [1] J. Yamanishi, Y. Naitoh, Y. J. Li and Y. Sugawara, *Appl. Phys. Lett.*, **110**, 123102 (2017).
- [2] J. Yamanishi, Y. Naitoh, Y. J. Li and Y. Sugawara, *Phys. Rev. Appl.*, **9**, 024031 (2018).
- [3] T. Yamamoto, Y. Sugawara, *Rev. Sci. Instrum.*, **94**, 033702 (2023).
- [4] J. Yamanishi, Y. Sugawara et al., *Nature communications*, **12**, 3865 (2021).
- [5] T. Yamamoto, Y. Sugawara et al., *ACS Nano*, **18**, 2, 1724-1732 (2024).

高温炎エッチングによるタングステン探針の単結晶化

Single crystallization of tungsten tips prepared by high-temperature flame etching

金沢大自然¹, 北陸先端科技大², [○]新井 豊子¹, 宇都宮 信彦¹, 中野 陽平¹, 富取 正彦²

Kanazawa Univ.¹, Japan Advanced Institute of Science and Technology²,

[○]Toyoko Arai¹, Nobuhiko Utsunomiya¹, Youhei Nakano¹, Masahiko Tomitori²

E-mail: arai@staff.kanazawa-u.ac.jp

高分解能で信頼性の高い走査型プローブ顕微鏡 (SPM) 観察・評価には、SPM 探針の先端は鋭利であるだけでなく、良く規整されている必要がある。例えば、探針先端の原子配列が変化すると探針の電気特性が変化するので、試料の電気特性評価には探針を物理・化学的に制御することが望ましい。その候補の一つに安定な結晶面に囲まれて結晶方位も明確な単結晶探針がある。一方、多結晶タングステン (W) 線から鋭利な探針を短時間で簡便に作製する方法として炎エッチング法がある[1]。我々は、水素酸素混合ガス ($H_2:O_2=2:1$) を用いた高温 ($> 2000^\circ C$) の炎エッチングによって作製した W 探針の先端が扁平した面で囲まれていること、および先端部が単結晶化している可能性を報告した[2]。そこで今回、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いてこの扁平面をもつ W 探針を結晶学的に解析した。図 1 に結果を示す。走査電子顕微鏡 (SEM) 観察 (図 1 (a)) によって、炎エッチングされた W 探針の側面は再現よく一対の対向する大きな扁平面および 3-4 個の微斜面で囲まれていることがわかる。この探針を、大きな扁平面が電子線入射面になるように TEM ホルダーにセットして TEM 像 (図 1 (b))、および探針先端部からの電子回折パターン (図 1 (c)) を観察した。その結果、探針軸はおおよそ $[011]$ 方向であり、最大の扁平面の面指数は (100) に近いことがわかった。この扁平面は (100) 面のテラスとステップから構成されていると推論した。

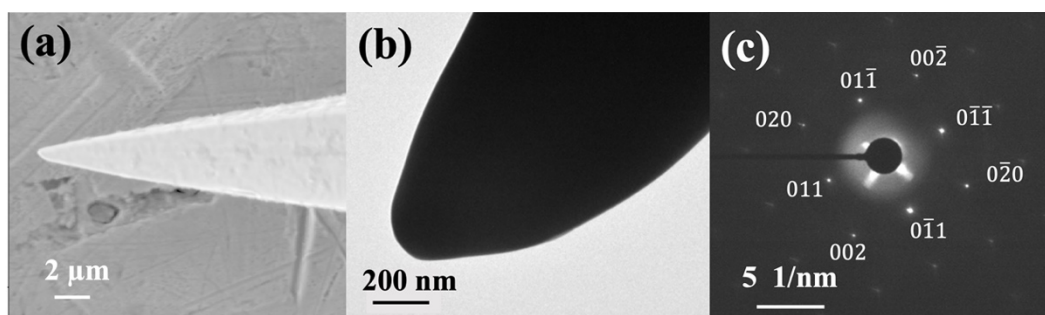


Figure 1. (a) SEM image at 10 keV, (b) TEM image at 200 keV, and (c) electron diffraction pattern of a flame-etched W tip.

参考文献

- [1] T. Yamaguchi et al., Rev. Sci. Instrum. **90** 063701 (2019).
- [2] 宇都宮信彦, 富取正彦, 新井豊子, 2023 年第 70 回応用物理学会春季学術講演会予稿集 17p-D519-5

探針増強ラマン分光用 Au 蒸着カンチレバー探針の作製と性能評価

Fabrication of Au-deposited cantilever tips for tip-enhanced Raman spectroscopy

京大工¹, 日立製作所² °(M1) 李 碩磊¹, 張 開鋒², 小林 圭¹

Kyoto Univ.¹, Hitachi Ltd.², °Shuolei Li¹, Kaifeng Zhang², Kei Kobayashi¹

E-mail: li.shuolei.86u@st.kyoto-u.ac.jp

走査型プローブ顕微鏡とラマン分光法を組み合わせた探針増強ラマン分光法 (Tip-enhanced Raman spectroscopy: TERS) は、ナノスケールで試料の表面形状や物理情報に加え、局所的なラマンスペクトルを同時に取得できる高度な分析手法である。TERS は、光学回折限界を超える化学分光法として、材料科学、生物学、ナノテクノロジーなどの分野で大いに期待されている。TERS 測定では、ラマン励起光の照射領域が探針先端部の曲率半径よりもはるかに大きいため、探針直下以外からのラマン散乱光や蛍光などの背景雑音光が生じる問題があった。これに対し、われわれは、金コートされた AFM 用のカンチレバー探針に集束イオンビーム (FIB) 加工を施してプラズモン薄膜導波路を形成した間接照射型 TERS プロブを開発した。このプローブは、ラマン増強作用を有する金属基板が存在しない状態でも、背景雑音光を十分に抑圧した TERS 測定を可能にし、信号の純度と解析精度が大幅に向上された[1]。TERS 信号強度のさらなる向上や再現性の確立のためには、探針先端の金薄膜の品質の最適化が必要である。今回、カンチレバー探針への金の蒸着条件を変えて、先端近傍の膜質と TERS 信号強度との相関を調べたので、その結果について報告する。

Fig. 1 は市販のカンチレバー (Arrow-NC) の三角錐型の探針の側面図である。探針の前面へ蒸着する際は蒸着源に対し稜線がほぼ垂直となるように、また背面へ蒸着する際は背面が約 80°の角度となるようにカンチレバーを固定して金蒸着を行った。蒸着速度は 0.1 nm/s、0.05 nm/s、0.025 nm/s に設定した。それぞれの条件で同時に蒸着した Si 基板上的金蒸着膜の表面を AFM で観察した結果を Fig. 2 に示す。この結果、蒸着速度を 0.025 nm/s と遅くした時が粒径の均一性が高く、平均の粒径や薄膜のラフネスが小さいことが分かった。当日は、これらの金薄膜のモフォロジーと TERS 信号強度の相関について報告する。

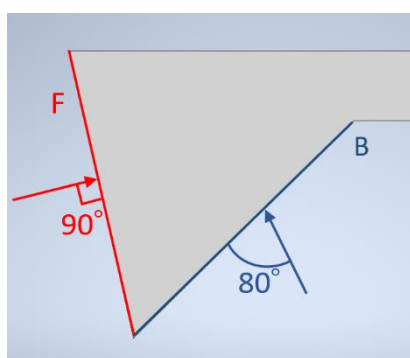


Fig. 1: Schematic of evaporation of Au thin films on the front side (F) and the back side (B) of a commercially available cantilever with a tetrahedral tip (Arrow-NC).

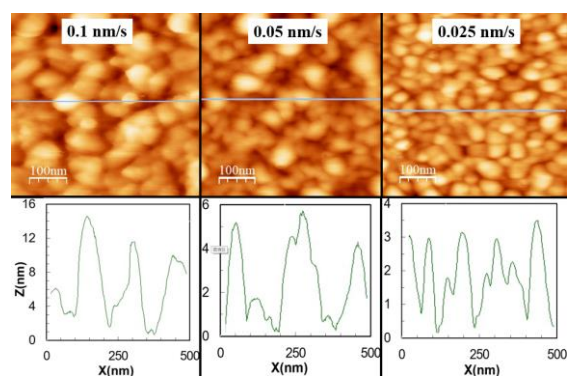


Fig. 2: AFM topographic images of the Au thin films on Si substrates deposited with a deposition rate of 0.1 nm/s, 0.05 nm/s, and 0.025 nm/s. The height profiles along the line are also shown.

References

- [1] K. Zhang, et al., *Anal. Chem.* **93**, 7699, (2021).