

|                                                                              |
|------------------------------------------------------------------------------|
| 6 Thin Films and Surfaces   Oral presentation : 6.1 Ferroelectric thin films |
|------------------------------------------------------------------------------|

## **[8a-N201-1~10] 6.1 Ferroelectric thin films**

[8a-N201-1]

Epitaxial growth of  $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  with high Sc concentration○Takao Shimizu<sup>1</sup>, Naoki Ohashi<sup>1,2</sup> (1.NIMS, 2.Science Tokyo)

[8a-N201-2]

Control of direction of polarization in AlScN thin film by AlSc seed layer

○(DC)Kazushi Onimura<sup>1</sup>, Yan Wu<sup>1,2</sup>, Hiroyuki Kobayashi<sup>2</sup>, Kuniyuki Kakushima<sup>1,2</sup> (1.Science Tokyo, 2.Sumitomo Chemical Collaborative Research Cluster of Science Tokyo)

[8a-N201-3]

Effects of seed layer on the growth of Sc-doped AlN thin films by High-Speed co-PLD and its impact on properties

○(M2)Taiyo Mitaka<sup>1</sup>, Xueyou Yuan<sup>1</sup>, Shinya Kondo<sup>1</sup>, Tomoaki Yamada<sup>1,2</sup> (1.Nagoya Univ., 2.Science Tokyo, MDX)

[8a-N201-4]

Study of YAlN thin films fabrication using Pulse Laser Deposition

○(M2)Shuhei Hashimoto<sup>1</sup>, Ryosuke Takagi<sup>1</sup>, Koji Iwasaki<sup>1</sup>, Kaito Fujitani<sup>1</sup>, Yasushi Hotta<sup>1</sup> (1.Univ. of Hyogo)

[8a-N201-5]

Effects of In-plane Orientation and Lattice Strain on Switching Properties in (Al,Sc)N Ferroelectric Thin Films

○Shunpei Kawano<sup>1</sup>, Kazuki Okamoto<sup>1</sup>, Sotaro Kageyama<sup>1</sup>, Nana Sun<sup>1</sup>, Shinosuke Yasuoka<sup>1</sup>, Hiroshi Funakubo<sup>1</sup> (1.Science Tokyo)

[8a-N201-6]

Evaluation of Stress and Electrical Properties of (Ce,Mn) Co-doped ZnO Thin Films on Si substrates

○HIROYA OISO<sup>1</sup>, Sakaguchi Moe<sup>1</sup>, Fujimura Norifumi<sup>1</sup>, Yoshimura Takeshi<sup>1</sup> (1.Osaka Metro. Univ.)

[8a-N201-7]

Effect of Ce doping on ferroelectric ZnO thin films: First principles calculation

○SangHyo Kweon<sup>1</sup>, Atsuhiko Tamai<sup>1</sup>, Hideaki Adachi<sup>1</sup>, Hiroki Moriwake<sup>2</sup>, Ayako Taguchi<sup>2</sup>, Isaku Kanno<sup>1</sup> (1.Kobe University, 2.JFCC)

[8a-N201-8]

Multilayerd ferroelectric Zn(Ce,Mn)O thin films

○Atsuhiko Tamai<sup>1</sup>, Yudai Yoshino<sup>1</sup>, Kazuki Nomura<sup>1</sup>, He Jingwei<sup>1</sup>, Kwoen Sang Hyo<sup>1</sup>, Hideaki Adachi<sup>1</sup>, Kanno Isaku<sup>1</sup> (1.Kobe Univ.)

[8a-N201-9]

Resistive Switching Analysis of  $\text{Al}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{N}$  Thin Films Directly Grown on Si○Koki Yasuoka<sup>1</sup>, Yusuke Aoki<sup>1</sup>, Hiroto Yamada<sup>1</sup>, Norifumi Fujimura<sup>1</sup>, Takeshi Yosimura<sup>1</sup> (1.Osaka Metro. Univ.)

[8a-N201-10]

Polarity control of AlN thin films by gas ratio in sputtering and polarization inverted SMR

○Ayaka Hanai<sup>1,2</sup>, Takahiko Yanagitani<sup>1,2</sup> (1.Waseda Univ., 2.ZAIKEN)

---



## 高濃度 Sc を含む $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ のエピタキシャル成長

### Epitaxial growth of $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ with high Sc concentration

NIMS<sup>1</sup>, 科学大・MDX 元素セ<sup>2</sup> °清水莊雄<sup>1</sup>, 大橋直樹<sup>1,2</sup>

NIMS<sup>1</sup>, Science Tokyo<sup>2</sup>, °Takao Shimnizu<sup>1</sup>, Naoki Ohashi<sup>2</sup>

E-mail: SHIMIZU.Takao@nims.go.jp

ウルツ鉱型構造は、結晶構造に反転中心を持たず、また極性が生じていることから古くから圧電・焦電材料として知られてきたが、その極性つまり自発分極は、外部電場による反転をすることができないと考えられてきた。しかしながら、2019年に Sc を置換した  $\text{AlN}(\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N})$  において強誘電性が実証されたうえ、最近では純  $\text{AlN}$  が室温で強誘電性を発現することも確認された[1]。ウルツ鉱型強誘電体材料の特徴として、巨大な自発分極( $\sim 100 \mu\text{C}/\text{cm}$ )とともに、非常に高い抗電界( $> 2 \text{ MV}/\text{cm}$ )を挙げることができる。この抗電界は、Sc の置換濃度の増加に伴って低下することが知られており、強誘電体応用のためにはより高濃度の Sc を含む  $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  が求められる。一方で、 $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  のエンドメンバーである  $\text{ScN}$  は岩塩型構造を持つことが知られており、 $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  では  $x=0.5$  付近までしかウルツ鉱構造が安定化しないといわれている。本研究では高濃度(Sc $\sim 45\%$ )の組成の  $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  について、窒化物電極を用いたエピタキシャル膜における相安定性について調査したので報告する。

$\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  膜は、Sc および Al の金属ターゲットを用いた反応性スパッタリング法を用いて作製した。基板は(0001) $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用い、この上に電極層として(111)配向した岩塩型の窒化物である TiN および NbN を反応性スパッタリングによってエピタキシャル成長させたのちに、 $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  膜の成長を行った。Sc 濃度は Sc および Al ターゲットへの投入電力を調整することによって変化させた。

Figure 1 に(111)TiN および NbN 上の  $\text{Sc}_{0.45}\text{Al}_{0.55}\text{N}$  エピタキシャル膜の面直方向に対する X 線回折図形を示す。基板の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  からの 0006 反射および電極層(NbN, TiN)の 111 反射に加えて、 $\text{Sc}_{0.45}\text{Al}_{0.55}\text{N}$  からの回折ピークが観察されるが、ピーク位置が大きく異なっていることがわかる。相の同定を行うために面内 X 線回折を行った結果を Fig. 2 に示す。NbN 上においては、ウルツ鉱型由来のピークが観察されたのに対して、TiN 上においては岩塩型由来と同定される位置にピークが観察された。これらのことから、高濃度に Sc を含む  $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  では成長の下地となる相によって結晶相を変化させることができることが分かった。

本報告は文部科学省委託費事業[JPMXP1122683430]の一環として実施された研究、合わせて、JST の PRESTO 事業[JPMJPR20B3]、日本学術振興会・科研費補助金[23H04124 および 24K01170]により実施された研究を含むものである。

### 引用文献

- [1] S. Fichtner et al., *J. Appl. Phys.* 125, 114103 (2019).
- [2] K. Hasegawa et al., *Appl. Phys. Lett.* 123, 192903 (2023).

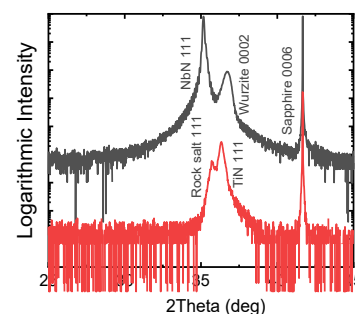


Figure 1. Out-of-plane XRD pattern for the  $\text{Sc}_{0.45}\text{Al}_{0.55}\text{N}$  films on TiN and NbN electrodes.

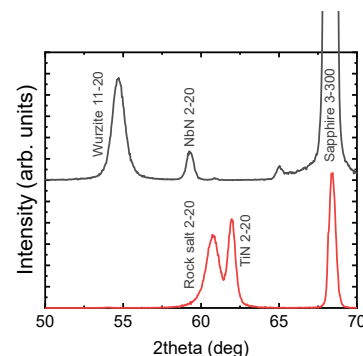


Figure 2. In-plane XRD pattern for the  $\text{Sc}_{0.45}\text{Al}_{0.55}\text{N}$  films on TiN and NbN electrodes.

# AlSc シード層による AlScN 薄膜の強誘電分極方向制御

Control of direction of polarization in AlScN thin film by AlSc seed layer

科学大工<sup>1</sup>, 科学大住友化学協働研究拠点<sup>2</sup> ○鬼村和志<sup>1</sup>, 呉研<sup>1,2</sup>, 小林宏之<sup>2</sup>, 角嶋邦之<sup>1,2</sup>  
Eng. of Science Tokyo<sup>1</sup>, Sumitomo Chemical Next-Generation Eco-Friendly Devices Collaborative  
Research Cluster of Science Tokyo<sup>2</sup>, ○K. Onimura<sup>1</sup>, Y. Wu<sup>1,2</sup>, H. Kobayashi<sup>2</sup>, K. Kakushima<sup>1,2</sup>  
E-mail: onimura.k.aa@m.titech.ac.jp

[序論] ウルツ鉱構造を有する AlScN は内部に持つ高い自発分極と、Al に対する Sc 置換による抗電界の低減により、次世代の強誘電体材料として注目されている[1]。近年では電気光学素子への応用が検討され Sc 濃度による極性制御方法などが提案されている [2]。しかし、Sc 濃度は強誘電体特性と強い相関があるため、強誘電体特性への影響が小さい極性制御の方法が求められる。本研究では結晶界面へのシード層の導入により AlScN の極性制御可能な成果を得られたので、これを報告する。

[手法] Fig.1 に測定に使用したデバイス構造を示す。SPM 洗浄した n<sup>+</sup>-Si ウェハの上に Ta(10nm)、シード層の AlSc(3nm)、強誘電体層 AlScN(44nm)、Ta(10nm)をスパッタリング法により真空一貫で製膜し、Ta をパターンニングして上部電極を作製した。また、比較用に AlSc のシード層のないデバイスも同様の手順で作製した。これらのデバイスの C-V 特性を評価することで、シード層の分極方向への影響を評価した。

[結果] Fig.2 に C-V 測定の結果を示す。As-depo の状態で 0V から負の方向に電圧をか

けたのちに正の方向に電圧をかけたときの分極反転の様子を観察した。シード層のない通常の AlScN 膜においては Fig.2(a)のように①(の領域)で分極反転のピークが観測されたのに対して、Fig.2(b)に示したシード層を敷いた AlScN 膜においては①で分極反転が観測されなかった。これらの結果はシード層の無い通常の AlScN 膜は As-depo の状態で+方向に分極し、シード層のある AlScN は As-depo の状態で-方向に分極していることを示している。以上より、スパッタリングにおける AlScN 薄膜の成長において、AlSc シード層を用いて分極の向きが制御できることが確認された。

[謝辞] 本研究は、文部科学省次世代 X-nics 半導体創生拠点形成事業 JP J011438 と住友化学株式会社の助成を受けた。

[参考文献]  
[1] S. Fichtner, J. Appl. Phys., 125, 114103 (2019)

[2] X. Liu、他、第 72 回応用物理学会春季学術講演会

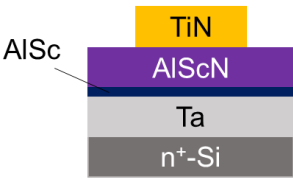


Fig.1 device structure with AlSc seed layer

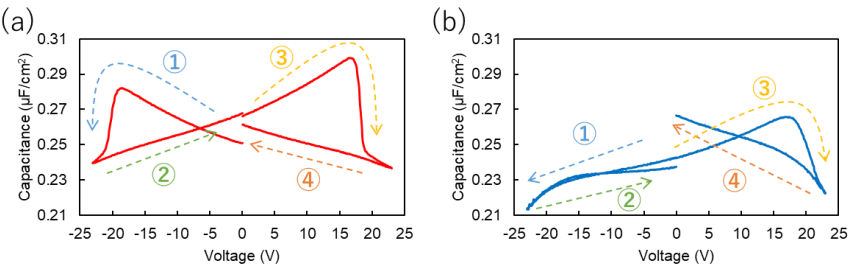


Fig.2. (a)C-V curve without AlSc seed layer(b)C-V curve with AlSc seed layer

# 高速 co-PLD 法で作製した Sc 添加 AlN 薄膜の成長における シード層導入効果と特性への影響

Effects of seed layer on the growth of Sc-doped AlN thin films by High-Speed co-PLD and  
its impact on properties

名大工<sup>1</sup>, 東京科学大 MDX<sup>2</sup> ○(M2) 三高 大陽<sup>1</sup>, Yuan Xueyou<sup>1</sup>, 近藤 真矢<sup>1</sup>, 山田 智明<sup>1,2</sup>

Nagoya Univ.<sup>1</sup>, Science Tokyo, MDX<sup>2</sup> ○Taiyo Mitaka<sup>1</sup>, Xueyou Yuan<sup>1</sup>, Shinya Kondo<sup>1</sup>, Tomoaki Yamada<sup>1,2</sup>

E-mail: yamada.tomoaki.h5@f.mail.nagoya-u.ac.jp

ウルツ鉱型窒化アルミニウム (AlN) は、高い電子移動度・破壊電圧・圧電係数・音速など、多くの優れた特性を持っており、それらの特性を利用したパワーデバイスや音響デバイスが開発されている。また、Sc や B を添加した AlN 基薄膜が強誘電性を示すことが近年報告され、不揮発性メモリや光変調器への応用が期待されている。既報の強誘電性 Sc 添加 AlN 薄膜はそのほとんどがスパッタリング法で作製されており、MBE や CVD で作製された AlN 基薄膜では強誘電性が発現しないなど、AlN 基薄膜の強誘電性発現機構は十分に解明されておらず、薄膜中の欠陥の影響などが議論されている。我々は、PLD で作製した AlN 基薄膜の特性を明らかにし、別の手法で作製された AlN 基薄膜と比較することで、強誘電性発現機構を解明するための新たな知見を得ることを目指している。

本研究では、AlN と ScN の 2 つのターゲットを用いて Sc 添加 AlN 薄膜を PLD で作製した。本研究では、ターゲット位置を固定する一方で、ミラーの角度を高速に制御して複数のターゲットにレーザーを照射させ成膜を行うことで、2 つ以上のターゲットを用いて PLD を行う場合に成膜レートが極めて低くなる欠点を克服した。本高速 co-PLD を用いて Pt/Sapphire(0001)基板上に作製した AlN、Al<sub>0.95</sub>Sc<sub>0.05</sub>N 薄膜の  $2\theta/\omega$  測定結果を図 1(a)に、5 nm の AlN シード層を導入し Pt/Sapphire(0001)基板上に作製した Al<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>N 薄膜の  $2\theta/\omega$  測定結果とロッギングカーブ測定結果をそれぞれ図 1(b), (c)に、本研究で作製した Al<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>N 薄膜の c 軸長とスパッタリングにより作製された Al<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>N 薄膜の c 軸長の比較を図 2 に示す。

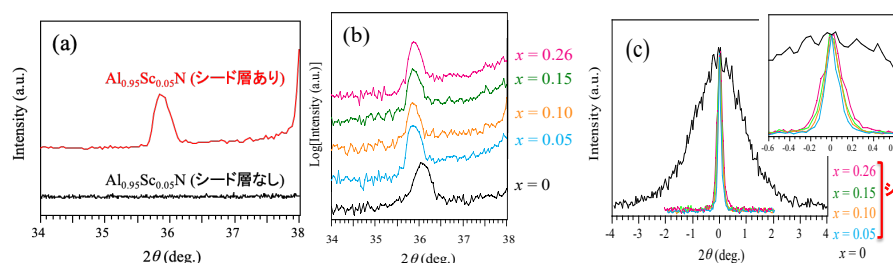


Fig. 1. X-ray diffraction  $2\theta/\omega$  pattern for Al<sub>0.95</sub>Sc<sub>0.05</sub>N thin films with/without AlN seed layer (a),  $2\theta/\omega$  patterns for Al<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>N thin films with AlN seed layer for different  $x$  (b), and rocking curves of the films shown in (c).

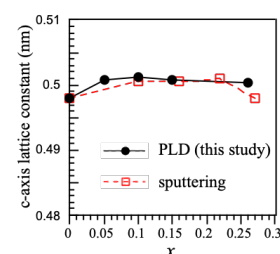


Fig. 2. Relationship between Sc content and c-axis lattice constant for Al<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>N fabricated by co-PLD in the present study and sputtering<sup>[1]</sup>.

図 1(a), (b)から、Pt/Sapphire(0001)基板上に Sc 添加 AlN 薄膜は結晶化しないが、AlN シード層の導入が Sc 添加 AlN 薄膜の(0001)エピタキシャル成長を促すことが分かった。また、ロッギングカーブの半値幅は、シード層を導入することで顕著に減少することが明らかとなった。図 2 より、本 co-PLD で作製した薄膜の c 軸長の Sc 置換量依存性は、スパッタリングによる報告値<sup>[1]</sup>と類似していることがわかった。本発表では、電気特性についても報告する。

## 謝辞

本研究は JST-ASPIRE (JPMJAP2312) の支援を受けて実施されました。

## 参考文献

- [1] Shinnosuke Yasuoka, Takao Shimizu, Akinori Tateyama, Masato Uehara, Hiroshi Yamada, Morito Akiyama, Yoshiomi Hiranaga, Yasuo Cho, Hiroshi Funakubo, *Journal of Applied Physics*, **128**, 114103 (2020)

## PLD 法を用いた YAlN 薄膜作製の検討

### Study of YAlN thin films fabrication using Pulse Laser Deposition

兵庫県立大工<sup>1</sup>, ○ (M2) 橋本 収平<sup>1</sup>, (M1) 高木 亮佑<sup>1</sup>, (M1) 岩崎 光志<sup>1</sup>,  
藤谷 海斗<sup>1</sup>, 堀田 育志<sup>1</sup>

Univ. of Hyogo<sup>1</sup>, °Shuhei Hashimoto<sup>1</sup>, Ryosuke Takagi<sup>1</sup>, Koji Iwasaki<sup>1</sup>,

Kaito Fujitani<sup>1</sup>, Yasushi Hotta<sup>1</sup>

E-mail: er24t022@guh.u-hyogo.ac.jp

#### 【はじめに】

圧電材料である AlN は、低環境負荷で高耐熱性を有しているため、高温環境下で安定動作する圧電センサ用構造材料として注目されている。しかし AlN 自体の圧電性能が低いため、高コスト・希少金属な Sc ドーピングによって性能向上が図られてきた。近年では、より低コストな Y が注目されており、理論計算では固溶量 50 mol% 以上で Sc に匹敵する圧電性能が予測されている。しかし、Y の酸化に起因する薄膜品質の劣化により、高固溶量における圧電性の向上が実現されていない [1]。そこで、我々はパルスレーザー堆積(PLD)法による高濃度 YAlN 薄膜形成を試みている。PLD 法は、超高真空下で成膜が可能な手法であり、スパッタ法に比べてより残留酸素の少ない環境で成膜可能なことから、酸化の影響を抑えた薄膜が容易に得られると考えている。また、熱非平衡プロセスであるため、熱平衡プロセス(蒸着法等)では困難とされる 20 mol% 以上の Y の過剰添加も視野に入れた成膜が可能であり、圧電性のさらなる向上が期待される。本発表では、PLD 法による母体材料 AlN 薄膜の構造評価に加え、Y の酸化を抑制するために検討した YAlN 薄膜形成法について報告する。

#### 【実験方法】

AlN 薄膜は、PLD 法により p-Si(111)基板上に形成した。成膜条件は、基板温度 700 °C、室素分圧  $1.0 \times 10^{-5}$  Torr、レーザーフルエンス  $3.0 \text{ J/cm}^2$  とした。得られた試料の結晶構造は反射高速電子回折と X 線回折(XRD)により評価した。また圧電性低下の要因となる酸素の含有量は X 線光電子分光法によって評価した。YAlN ターゲットは、室素雰囲気下での焼結により作製した。さらに、結晶性の高い AlN 層及び Y 層を交互に積層することで、YAlN 薄膜形成を行った。

#### 【実験結果】

Fig. 1(a)には、p-Si (111) 基板上に形成した AlN 薄膜の XRD( $\theta$ -2 $\theta$  スキャン) の測定結果を示す。35.9° に AlN (002) 面に起因するピークが観測され、c 軸配向を持つウルツ鉱構造の形成を確認された。また、Fig. 1(b)の XPS の結果から、膜内部の酸素濃度は 5 %未満であり、Y ドーピングに適した高品質な AlN 薄膜の形成を確認した [2]。発表では、焼結ターゲット及び交互積層を用いて形成した YAlN 薄膜の構造評価についても報告する。

#### 【参考文献】

- [1] N. Afshar et al., Front. Mater., 12, 1526968 (2025).
- [2] L. Rosenberger et al., Surf. Interface Anal., 40, 1256 (2008).

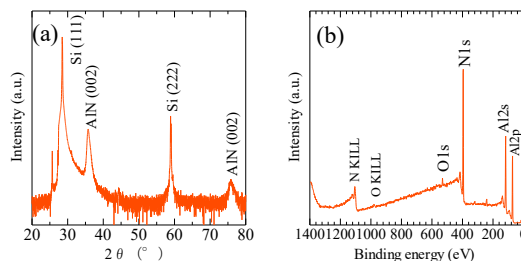


Fig. 1(a) XRD  $\theta$ -2 $\theta$  Measurement Results of the AlN/p-Si (111) Sample. (b) XPS Survey Spectrum of AlN Thin Film.



# (Al, Sc)N 強誘電体薄膜のスイッチング特性に及ぼす面内配向及び格子歪みによる効果 Effects of In-plane Orientation and Lattice Strain on Switching Properties in (Al,Sc)N Ferroelectric Thin Films

○(M2)河野 駿平<sup>1</sup>・岡本 一輝<sup>1</sup>・(D1)影山 壮太郎<sup>1</sup>・孫 納納<sup>1</sup>・安岡 慎之介<sup>1</sup>・舟窪 浩<sup>1</sup>  
Science Tokyo<sup>1</sup>

○Shunpei Kawano<sup>1</sup>, Kazuki Okamoto<sup>1</sup>, Sotaro Kageyama<sup>1</sup>, Nana Sun<sup>1</sup>,  
Shinnosuke Yasuoka<sup>1</sup>, Hiroshi Funakubo<sup>1</sup>.

E-mail: kawano.s.ae@m.titech.ac.jp

【背景】 ウルツ鉱構造(Al,Sc)N 薄膜は秋山らによって、大きな圧電性を有する材料として報告され<sup>[1]</sup>、2019 年に Fichtner らによって強誘電性が実証された<sup>[2]</sup>。(Al,Sc)N 強誘電体薄膜は CMOS プロセスとの高い親和性に加えて、高い残留分極値( $P_r$ )を示す等の利点がある。一方で、分極反転に必要な抗電界( $E_c$ )が大きいことが課題である<sup>[3][4]</sup>。 $E_c$ の低下に向け、(Al,Sc)N 強誘電体薄膜のスイッチング特性の解明は重要であり、盛んに研究されている<sup>[5]</sup>。しかし、スイッチング特性に及ぼす面内配向や格子歪みの影響は十分に明らかになっていない。我々はこれまでに(111)Pt/(0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上に面内及び面外の配向の揃っている(001)配向エピタキシャル膜、(111)Pt/(001)Si基板上に面内が無配向で面外方向のみ配向した(001)配向一軸配向膜を合成し、そのスイッチング特性の違いを報告した<sup>[6]</sup>。しかし、この結果では、違う基板を用いたため、格子歪みも変化しており、配向と格子歪の効果を影響を独立に評価できていない。本発表では種々の基板上に一軸配向膜を作製し、エピタキシャル膜と比較することで、スイッチング特性に及ぼす格子歪み及び面内配向の影響について調査を行ったので報告する。

【実験方法】 反応性 RF マグネトロンスパッタリング法により、成膜圧力 5 mTorr の窒素ガス雰囲気下で膜厚 150 nm の(Al<sub>0.8</sub>Sc<sub>0.2</sub>)N 膜を熱膨張係数の異なる石英ガラス、(100)Si、(0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、(100)MgO 基板上に作製した。エピタキシャル膜は(111)Pt/(0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上に作製した。基板加熱温度は 400°Cとした。作製した薄膜の結晶構造及び電気特性評価はそれぞれ X 線回折(XRD)測定及び分極・電界測定( $P$ - $E$ )測定により行った。

【結果及び考察】 Figure 1 の(a)に(111)Pt/SiO<sub>2</sub>/(0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上、(b)に(111)Pt/(0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上に作製した一軸配向膜とエピタキシャル膜の種々の  $E/E_c$  条件下でのスイッチング分極の割合 ( $\Delta P/P_{max}$ )の時間依存性を示す。すべての  $E/E_c$  において  $\Delta P/P_{max}$  印加時間  $t$  に対して飽和しているのがわかる。破線は Kolmogorov-Avrami-Ishibashi(KAI)モデルに<sup>[7]</sup>よるフィッティングの結果を示し、両膜のスイッチング機構は KAI モデルでよくフィッティングできることが明らかになった。また、 $\Delta P/P_{max}$  は  $E/E_c$  の増加に伴って短い時間へとシフトしており、これは  $E/E_c$  の増加に伴ってドメイン壁運動がより速くなることを示唆している。

Figure 2 に Figure 1 から得られた分極反転におけるドメイン成長の次元数  $n$  と  $E/E_c$  の関係を示す。また、他の基板上での一軸配向膜におけるドメイン成長の次元数  $n$  と  $E/E_c$  の関係も示す。一軸配向膜では成長次元  $n$  は 1.5~2 であり、ドメイン壁が 2 次元的に成長していることを示す。それに対して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上のエピタキシャル膜では成長次元  $n$  は 1 であり、ドメイン壁が 1 次元的に成長していることを示す。これは面内配向がドメイン壁の成長様式に影響を及ぼしていることを示している。当日の発表では、歪量が(Al,Sc)N 膜のスイッチング特性に及ぼす影響についても分極反転機構なども含めて報告する。

## 【参考文献】

- [1] M. Akiyama *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 162107 (2009). [2] S. Fichtner *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **125**, 114103 (2019).  
[3] S. Yasuoka *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **128**, 114103 (2020). [4] P. Wang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **118**, 223504 (2021).  
[5] S. Yasuoka *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces*, 2400627 (2024). [6] 2025 年第 72 回応用物理学会春季学術講演会  
[7] Y. Ishibashi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **31**, 506-510 (1971)

【謝辞】 本研究の一部は、次世代 X-nics 半導体創生拠点形成事業(JPJ011438)、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(JPMXP112268343)、JST-ASPIRE(JPMJAP2312)および JSPS 科研費(JP21H01617, JP22K18307, JP22K20427)によって行われました。

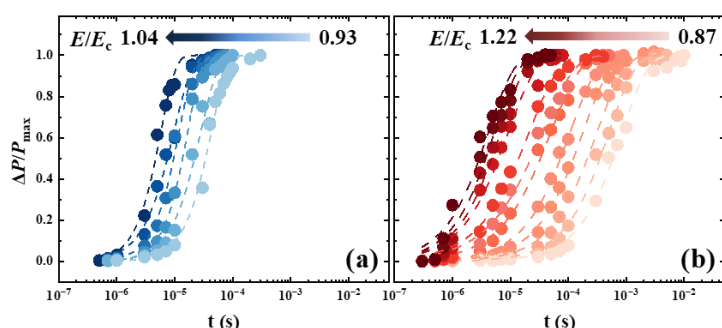


Figure 1.  $\Delta P/P_{max}$  vs time measured under various electric fields normalized by  $E_c$  for films deposited on (a) (111)Pt/ SiO<sub>2</sub>/(0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (b) (111)Pt/(0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates.

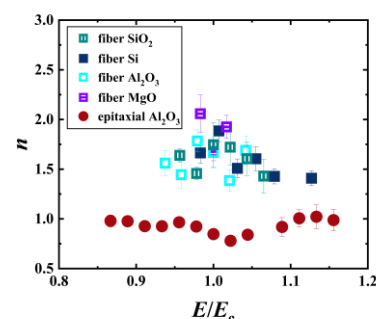


Figure 2. The  $n$  value as a function of  $E/E_c$ , derived from KAI model fitting of the data shown in Figure 1. Data of one-axis oriented films on other kinds of substrates are also shown.

## Si 基板上 (Ce,Mn) 共置換 ZnO 薄膜における応力と電気的特性の評価

## Evaluation of Stress and Electrical Properties of (Ce,Mn) Co-doped ZnO Thin Films on Si substrates

阪公大工, °大磯裕也, 阪口萌生, 藤村紀文, 吉村武

Osaka Metro. Univ., °H. Oiso, M. Sakaguchi, 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広く検討されている。また近年、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、メモリ素子などへの応用を視野に入れた強誘電体材料として再び注目を集めている[1,2]。ZnO 薄膜における強誘電性の発現には、応力が重要な役割を果たすことが知られている[2]。我々はデバイス応用を目標に Si 基板上に (Ce,Mn) 共置換 ZnO エピタキシャル薄膜の作製を行ってきたが、熱膨張係数差に起因するクラックの発生が課題であった。そこで本研究では、低温成長により残留応力を低減した (Ce,Mn) 共置換 ZnO 薄膜の配向膜およびエピタキシャル膜を作製し、結晶構造や電気的特性を調べた。

【実験方法及び結果】2 インチ Si(111)および Si(001)ウエハを基板として用い、希フッ酸洗浄により表面の自然酸化膜を除去後、スパッタ法によって Pt/TiN 下部電極を成長させた。ZnO セラミックターゲットと  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  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スパッタ法により、(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、(Ce,Mn)ターゲットでそれぞれ 20W、15W に設定し、製膜設定温度は 150°C とした。また基板の裏面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) による構造解析の結果、異配向が見られない (0001)(Ce,Mn)共置換 ZnO エピタキシャル薄膜が得られた。また、同一条件で作製した配向膜の  $2\theta$ - $\omega$  測定においても (0001) 面のピーク以外確認されなかった。Fig.1 に両試料の XRD  $2\theta$ - $\omega$  スキャン図形を示す。配向膜では、エピタキシャル膜と比較して (0002) 面の回折ピークが高角側にシフトしており、面外方向の格子定数が減少していることがわかる。また、作製した薄膜ではウエハの端部が上方に反っており、膜には引張応力が印加されていた。Si(111)および Si(001)は等方的な熱膨張係数を有するとされているが[3]、エピタキシャル薄膜の方が反りが大きかった。さらにその反りは、ウエハ面内で分布している様子も確認できた。これらの試料に対して電流電圧測定を行ったところ、残留応力が大きい領域においてはエピタキシャル薄膜・配向膜いずれも  $10^{-3}\text{A}/\text{cm}^2$  ほどの高いリーク電流を示したが、残留応力が小さい領域では  $10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$  にまで低下していた。さらに、比誘電率を測定したところ、配向膜は 39~47、エピタキシャル膜は 20~27 となり、配向膜の方が高い比誘電率を示すことが明らかとなった。先行研究では、引張応力が ZnO にかかると c 軸が縮み比誘電率は減少する傾向にあるが、Fig.1 のエピタキシャル膜では、それとは相反する結果が得られた[1]。

発表当日はこの結果を明らかにするため、本試料に加えて製膜温度を変化させた試料の応力分布・構造解析・電気的特性についても詳細に議論する予定である。

【謝辞】本研究は、JST・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]G. Slack et al., Jpn. J. Appl. Phys. 46, 89-98 (1975).

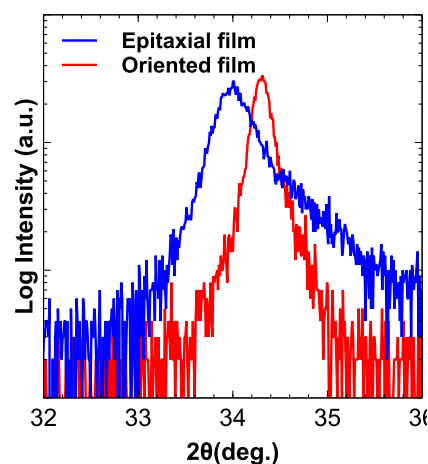


Fig.1 XRD  $2\theta$ - $\omega$  scan profiles of  $\text{Zn}_{0.93}(\text{Ce,Mn})_{0.07}\text{O}$  epitaxial and oriented films deposited at 150°C.

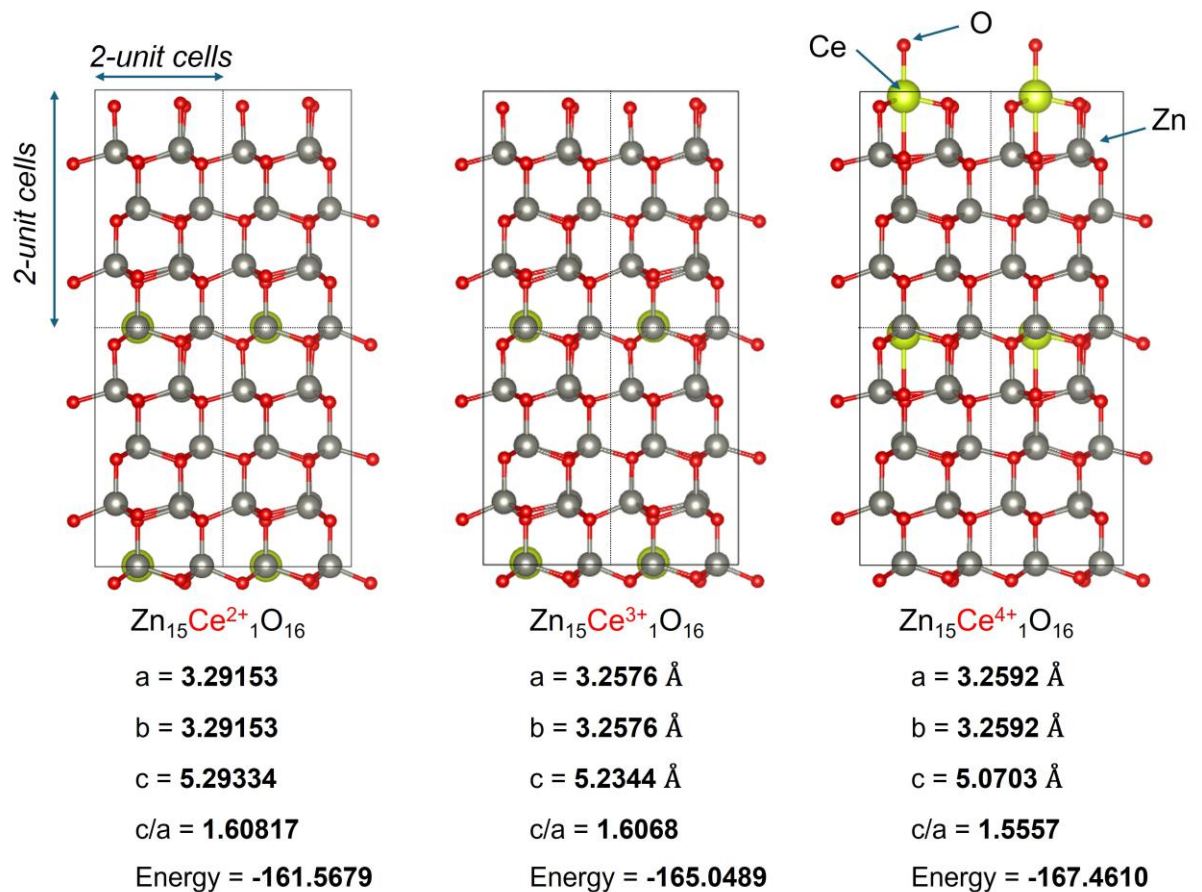
Effect of Ce doping on ferroelectric ZnO thin films: First principles calculation

Sang Hyo Kweon<sup>1</sup>, Atsuhiko Tamai<sup>1</sup>, Hideaki Adachi<sup>1</sup>, Hiroki Moriwake<sup>2</sup>, Ayako Taguchi<sup>2</sup>, and Isaku Kanno<sup>1\*</sup>

Kobe Univ.<sup>1</sup>, Japan Fine Ceramics Center<sup>2</sup>

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

In our previous study, we substituted Ce and Mn to induce ferroelectricity in wurtzite-type ZnO thin films ( $\text{Zn}_{1-x}(\text{Ce},\text{Mn})_x\text{O}$ ) grown on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate. The  $c/a$  ratio decreased as the substitution  $x$  increased, likely due to the increased amount of Ce at Zn site. In this study, we explored the cause of the  $c/a$  ratio change resulting from Ce substitution using first-principles calculations with the VASP software. The calculation revealed that when Ce is substituted in its  $\text{Ce}^{4+}$  valence state, its coordination number changed from 4 ( $\text{CeO}_4$  tetrahedron) to 5. This transition widens the basal plane of tetrahedra, reduces the  $c/a$  ratio, and finally facilitates the emergence of ferroelectricity.



**Figure.** The VESTA model and calculated results for  $\text{Zn}_{15}\text{Ce}_1\text{O}_{16}$  with  $\text{Ce}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ , and  $\text{Ce}^{4+}$ , respectively.

積層 Zn(Ce,Mn)O 強誘電体薄膜

Multilayerd ferroelectric Zn(Ce,Mn)O thin films

神戸大工, ◯玉井敦大, 吉野雄大, 野村和希, 何 京璋, Kwoen Sang Hyo,足立秀明, 神野伊策  
Kobe Univ., ◯A. Tamai, Y. Yoshino, K. Nomura, HE Jingwei, Kwoen Sang Hyo H. Adachi, and I. Kanno  
E-mail: kanno@mech.kobe-u.ac.jp

1. はじめに

近年, ZnO や AlN に代表されるウルツ鉱構造材料の強誘電性が報告され, その高い残留分極( $P_r$ )から圧電や半導体分野への応用が期待されている. 一方, 高い抗電界( $E_c$ )の低減が課題となっており, AlN 薄膜では添加元素の最適化に加え, 多層成膜による取り組みが行われている<sup>1)</sup>. 一方, これまで我々は ZnO 薄膜の Zn サイトを Ce および Mn を共置換した Zn(Ce,Mn)O 薄膜を作製し, その強誘電性を報告してきた<sup>2)</sup>. しかし,  $E_c$  は 2.5 MV/cm – 2.7 MV/cm と高い値を示したため, 本研究では ZnO 薄膜の  $E_c$  低減を目的として Zn(Ce,Mn)O 薄膜の積層構造化を行い, その強誘電特性を測定した.

2. 実験方法

多元 RF マグネトロンスパッタ法を用いて Pt/(001)Sapphire 基板上にエピタキシャル  $Zn_{0.93}(Ce,Mn)_{0.07}O/$   $Zn_{0.79}(Ce,Mn)_{0.21}O$  積層薄膜(以下 HL(21s,7))を作製した. Ce と Mn の濃度比は約 1:1 とし, 各層の膜厚は共に 100 nm とした. 比較のため, 膜厚が 200 nm の単層  $Zn_{0.93}(Ce,Mn)_{0.07}O$  薄膜および  $Zn_{0.79}(Ce,Mn)_{0.21}O$  薄膜も作製した. 得られた薄膜の結晶構造および強誘電性を XRD と  $P$ - $E$  ヒステリシスループにより評価した.

3. 結果と考察

Fig. 1 に Out of plane の XRD 測定結果を示す. HL(21s,7)薄膜において,  $2\theta=34^\circ$ 付近に  $Zn_{0.93}(Ce,Mn)_{0.07}O(002)$  と  $Zn_{0.79}(Ce,Mn)_{0.21}O(002)$  の 2 つの回折ピークが見られ, 各層の Zn(Ce,Mn)結晶が  $c$  軸に配向していることが確認された. Fig. 2 に HL(21s,7)と  $Zn_{0.89}(Ce,Mn)_{0.11}O$  薄膜の  $P$ - $E$  ヒステリシスループの測定結果を示す. 単層  $Zn_{0.79}(Ce,Mn)_{0.21}O$  薄膜では, 電界印加時の絶縁破壊により強誘電性は確認できなかったが, HL(21s,7) 薄膜においては強誘電性が確認された. この結果から,  $Zn_{0.93}(Ce,Mn)_{0.07}O$  層の導入により HL(21s,7))の耐電圧が向上し, 更に強誘電性を有する  $Zn_{0.93}(Ce,Mn)_{0.07}O$  層の分極反転が  $Zn_{0.79}(Ce,Mn)_{0.21}O$  層の分極反転を誘起したと考えられる. また, 今回作製した HL(21s,7)の  $E_c$  は約 3 MV/cm であったため,  $E_c$  の低下は見られなかった.

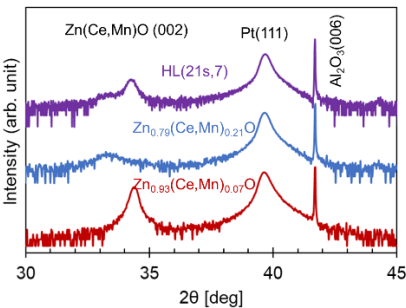


Fig. 1 XRD patterns of Zn(Ce,Mn)O thin films.

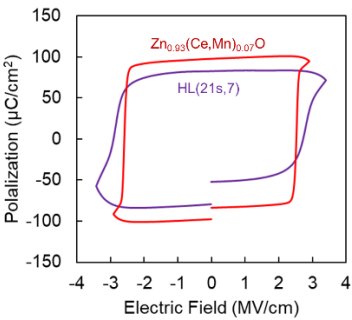


Fig. 2  $P$ - $E$  hysteresis loops of Zn(Ce,Mn)O thin films

References

[1] C. H.Skidmore *et al.*Nature **637**, 8046 (2025), [2] R. Ogawa *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. **63**, 010902 (2024).



Si 直上  $\text{Al}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{N}$  薄膜の抵抗変化特性の解析Resistive Switching Analysis of  $\text{Al}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{N}$  Thin Films Directly Grown on Si

阪公大工 ○安岡 功樹 青木 悠佑 山田 洋人 藤村 紀文 吉村 武

Osaka Metro. Univ., ○K. Yasuoka, Y. Aoki, H. Yamada, N. Fujimura and T. Yoshimura

E-mail: [yoshimura@omu.ac.jp](mailto:yoshimura@omu.ac.jp)

【初めに】  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  (AlScN) 薄膜は大きな自発分極を有し、CMOS 互換性を備えた強誘電体材料として注目を集めており、強誘電体電界効果トランジスタ (FeFET) や強誘電体トンネル接合 (FTJ) 等の不揮発性メモリへの応用へ関心が高まっている<sup>[1][2]</sup>。一方で、AlScN を Si 基板上に直接製膜したヘテロ接合の作製の報告は限られている<sup>[3]</sup>。そこで本研究では Si(111)基板上に AlScN を製膜し、その上に金属電極を形成することで MFS 構造を持つ素子を作製した。電気的特性、特に分極方向に依存した抵抗変化現象に着目した解析を行った。

【実験手法及び結果】 AlScN の製膜には RF マグネトロンスパッタを用いた。ターゲットとして 2 インチ AlSc 円盤合金 (Sc30%) を用い 100W の RF 電力を投入し、Si(111)基板上に AlScN 膜を作製した。基板温度は 300°C、製膜圧力は 0.7Pa とした。X 線回折の  $2\theta$ - $\omega$  スキャンの結果 AlScN(0002)のピークが確認でき、c 軸方向に成長していることが分かった。また光学式膜厚計により測定した膜厚は 45nm であった。その後スパッタ法により 25nm の Pt 電極を作製することで MFS 構造とした。電流-電圧特性を測定したところ、ヒステリシスが確認できた<sup>[4]</sup>。この現象について詳細に解析するために、Fig.1 に示すような電圧波形を使用し、書き込み電圧を印加した後に読み出し電圧をかけることにより抵抗値を測定した<sup>[5]</sup>。結果を図 2 に示す。32 Vpp 以上の電圧を印加することで、履歴を有する抵抗変化が確認できた。また 62 Vpp まで電圧振幅を増加させても、抵抗変化は 32Vpp の場合と変わらず飽和していることが分かった。上向きに分極が揃った状態では、強誘電体薄膜によるエネルギー障壁が高くなる一方で、Si が蓄積状態になるため低抵抗状態となり、下向きに分極が揃った状態では空乏状態になるため抵抗が大きくなったと考えられる。当日はより詳細な抵抗変化特性およびそのアナログ的挙動について議論する。

【謝辞】 本研究は、JST・ASPIRE(JPMJAP2312)の支援を受けたものである。

## 【参考文献】

- [1] S. Fichtner et al., J. Appl. Phys. **125**, 114103 (2019).
- [2] Y. Zhang et al., Nano-Micro Lett.**16**,227(2024)
- [3] X. Zhang et al., Nanoscale Horiz.,**8**,674 (2023)
- [4] 山田洋人 他 2024 年度秋季応用物理学会 18a-B3-6
- [5] H. Yamada et al ACS Appl. Electron. Mater., **6**,3395(2024)

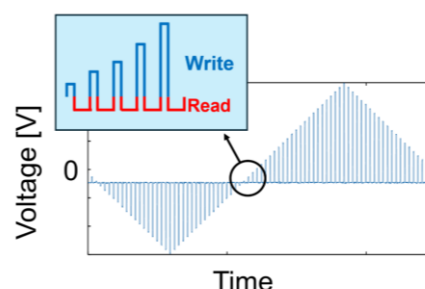


Fig.1 The voltage waveform used for the Resistance-Voltage measurement

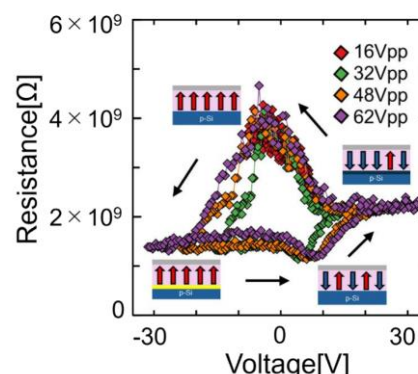


Fig.2 Resistance-Voltage characteristic of AlScN/Si

# スパッタ法による AlN 薄膜の極性制御と 二次モード分極反転共振子の作製

Polarity control of AlN thin films by gas ratio in sputtering and polarization inverted SMR

早大先進理工<sup>1</sup>, 材研<sup>2</sup> ○(M2)花井彩香<sup>1,2</sup>, 柳谷隆彦<sup>1,2</sup>

Waseda Univ.<sup>1</sup>, ZAIKEN<sup>2</sup> °Ayaka Hanai<sup>1,2</sup>, and Takahiko Yanagitani<sup>1,2</sup>

E-mail: ayakahanai@fuji.waseda.jp, yanagitani@waseda.jp

## 1. まえがき

近年、分極反転構造を有する AlN エピタキシャル薄膜が、10 GHz を超える BAW フィルタ応用に有望視されている<sup>[1]</sup>。単層圧電膜は基本モード、4 層の分極反転構造では 4 次モードで共振する。同一の共振周波数で動作させる場合、分極反転 4 層構造の膜厚は単層の 4 倍となり、インピーダンス整合を考慮すると電極面積も 4 倍、体積は 16 倍となる<sup>[2]</sup>。これにより熱損傷による BAW フィルタの故障を抑制できる。分極反転構造の作製には、Al 極性と N 極性の AlN 薄膜を交互に積層する必要がある。AlN は通常、スパッタ法では Al 極性で成長し、N 極性の成長には、特別な処置が必要だが、連続成長や大面積成長が難しいものも少なくない<sup>[2-8]</sup>。そこで本研究では、より簡便に真空を破らずに連続的に AlN 薄膜の成長極性を制御する方法として、RF マグネトロンスパッタリング法におけるガス比の制御を検討した。

## 2. ガス比による AlN 薄膜の極性制御

RF マグネトロンスパッタ法を用いて、Ar/N<sub>2</sub> = 4 および N<sub>2</sub> = 100% 雰囲気下で、AlN 薄膜 (520 nm ~ 1.4 μm) を (111)Pt/サファイア基板、(111)Pt/ブラッグ反射器上、(0001)Ti/ブラッグ反射器上にそれぞれ作製した。2θ-ω 走査 XRD パターンにおいて、すべて 36° 付近にピークが現れ、いずれの条件でも (0001)AlN の結晶化が確認された。また、(111)Pt/サファイア基板上で、(10 $\bar{1}$ 1)AlN の φ スキャンが六回対称を示すことから、AlN 薄膜はエピタキシャル成長していた。次に、直流バイアス印加時の反共振周波数  $f_p$  のシフト方向により、AlN 薄膜の極性を調べた<sup>[9]</sup>。Fig. 1 に示すように、Ar/N<sub>2</sub> = 4 では Al 極性、N<sub>2</sub> = 100% では N 極性が得られ、ガス比で分極反転が可能と示された。次に、ガス比制御によって分極反転構造の多層化が可能かを検証す

るため、単層 AlN (Al 極性) SMR 上に N<sub>2</sub> = 100% で AlN 薄膜を作製し、二層構造の分極反転 AlN SMR の実現を試みた。バイアス測定の結果、 $f_p$  のシフトが相殺され、二層全体のシフトはほぼゼロとなった。さらに、Fig. 2 に示すように、インピーダンス測定の結果、単層 AlN SMR では 4.4 GHz、分極反転 SMR では 5.9 GHz とほぼ同一の周波数で共振および反共振ピークが観測された。この結果から、二層の分極反転構造が実現できていることがわかる。このときの実効的電気機械結合係数  $k_{\text{eff}}^2$  は 0.98% から 1.4% に向上した。ガス比制御により分極反転構造が容易に作製でき、多層化にも有用と考えられる。

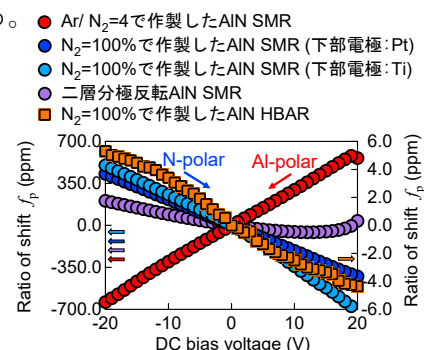


Fig. 1 各基板上にそれぞれ作製した AlN 薄膜のバイアス測定結果

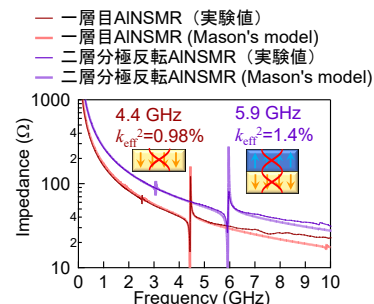


Fig. 2 二層分極反転 AlN SMR のインピーダンス特性

## 参考文献

- [1] Izhar, et al., *IEEE EDL*, (2023).
- [2] M. Suzuki, et al., *APL*, **104**, 172905, (2014).
- [3] J. D. Larson III, et al., *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, (2010).
- [4] E. Milyutin, et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, **28**, (2010).
- [5] T. Harumoto, et al., *J. Appl. Phys.*, **113**, (2013).
- [6] J. Skimoto, et al., *APL*, **121**, 141904, (2022).
- [7] Izhar, et al., *IEEE Electron Device Lett.*, **44**, (2023).
- [8] 鈴木菜々海, et al., 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, (2025)
- [9] T. Soutome, and T. Yanagitani, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, (2019).

6 Thin Films and Surfaces | Poster presentation : 6.1 Ferroelectric thin films

## **[8p-P09-1~6] 6.1 Ferroelectric thin films**

[8p-P09-1]

Influence of Sm doping amount on local structure of BiFeO<sub>3</sub> thin films II

○(M2)Marika Kawakami<sup>1</sup>, Seiji Nakashima<sup>1</sup>, Kaima Okazaki<sup>1</sup>, Koji Kimura<sup>2</sup>, Naohisa Happo<sup>3</sup>, Ryotaro Aso<sup>4</sup>, Hiroo Tajiri<sup>5</sup>, Ai I. Osaka<sup>1</sup>, Koichi Hayashi<sup>2</sup>, Hironori Fujisawa<sup>1</sup> (1.Univ. of Hyogo, 2.NI Tech., 3.Hiroshima City Univ., 4.Kyusyu Univ., 5.JASRI)

---

[8p-P09-2]

Thin film growth of co-substituted BiFeO<sub>3</sub> with Ca and , 4d and /5d transition metals elements co-substituted BiFeO<sub>3</sub> thin film growth

○(M1)Shoya Nagano<sup>1</sup>, Kano Hatayama<sup>1</sup>, Hazime Nakayama<sup>1</sup>, Lee Koomok<sup>1</sup>, Kei Shigematsu<sup>1,2</sup>, Masaki Azuma<sup>1,2</sup> (1.IIR, Science Tokyo, 2.KISTEC)

---

[8p-P09-3]

Growth and Characterization of Titanite-type Ca(Ti,Mn)SiO<sub>5</sub> Thin Films

○Hikaru Kajihara<sup>1</sup>, Satoshi Kurahashi<sup>1</sup>, Weirong Yang<sup>1</sup>, Yosuke Hamasaki<sup>2</sup>, Taro Kuwano<sup>1</sup>, Hiroki Taniguchi<sup>3</sup>, Yoshinao Kobayashi<sup>1</sup>, Shintaro Yasui<sup>1</sup> (1.Science Tokyo, 2.NDA, 3.Nagoya Univ.)

---

[8p-P09-4]

Microstructural Analysis of HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> Nanolaminate Thin Films

○(M1)Ryu Kawamura<sup>1</sup>, Sato Yukio<sup>1</sup> (1.Kumamoto Univ.)

---

[8p-P09-5]

Invesgation of Deposition Conditons For Epitaxial Growth of Al<sub>0.7</sub>Sc<sub>0.3</sub>N Thin Filims on Pt/TiN/Si Substrates Toward Growth

○Yusuke Aoki<sup>1</sup>, Koki Yasuoka<sup>1</sup>, Hiroto Yamada<sup>1</sup>, Norifumi Fujimura<sup>1</sup>, Takeshi Yosimura<sup>1</sup> (1.Osaka Metro. Univ.)

---

[8p-P09-6]

Copper thin film growth by mist CVD: Structural control and surface roughness reduction

○(M2)Tatsuki Okada<sup>1</sup>, Ryousuke Ohashi<sup>1</sup>, Kei Mizumoto<sup>1</sup>, Htet Su WAI<sup>1</sup>, Mondal Abhay Kumar<sup>1</sup>, Toshiyuki Kawaharamura<sup>1,2</sup> (1.Kochi Univ. Technology, 2.Res.Inst)

---

## Sm ドープ量が BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の局所原子構造に及ぼす影響 II

### Influence of Sm doping amount on local structure of BiFeO<sub>3</sub> thin films II

兵庫県大工<sup>1</sup>, 名工大工<sup>2</sup>, 広島市大情報<sup>3</sup>, 九州大工<sup>4</sup>, 高輝度光科学研究センター<sup>5</sup>

°(M2)川上 真梨花<sup>1</sup>, 中嶋 誠二<sup>1</sup>, 岡崎 海馬<sup>1</sup>, 木村 耕治<sup>2</sup>, 八方 直久<sup>3</sup>,

麻生 亮太郎<sup>4</sup>, 田尻 寛男<sup>5</sup>, 大坂 藍<sup>1</sup>, 林 好一<sup>2</sup>, 藤沢 浩訓<sup>1</sup>

Univ. of Hyogo<sup>1</sup>, NITech.<sup>2</sup>, Hiroshima City Univ.<sup>3</sup>, Kyusyu Univ.<sup>4</sup>, JASRI<sup>5</sup>

°M. Kawakami<sup>1</sup>, S. Nakashima<sup>1</sup>, K. Okazaki<sup>1</sup>, K. Kimura<sup>2</sup>, N. Happo<sup>3</sup>,

R. Aso<sup>4</sup>, H. Tajiri<sup>5</sup>, A. I. Osaka<sup>1</sup>, K. Hayashi<sup>2</sup>, and H. Fujisawa<sup>1</sup>

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

#### 【はじめに】

Sm ドープ BiFeO<sub>3</sub> (BSFO) はドープ量 14 at%付近で組成相境界(MPB : Morphotropic phase boundary)が存在し、高い圧電性を示すことが知られている<sup>1)</sup>。このとき MPB において菱面体晶系から直方晶系へ相転移することが知られているが、その構造は複数の報告がある。特に薄膜では結晶構造の同定が困難であることから、不明な点が多く、中でも圧電デバイス応用に重要な膜厚 1  $\mu\text{m}$  程度における報告はほとんどない。そこで本研究では、X 線逆格子空間マッピング(XRD-RSM)、蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)および走査型透過電子顕微鏡(STEM)を用いて、Sm ドープ量の異なる膜厚 800 nm~1000 nm のエピタキシャル BSFO 薄膜の詳細な結晶構造とその対称性の観察を試みた。

#### 【実験方法】

膜厚 800 nm~1  $\mu\text{m}$  の Sm 7, 14, 20 at% ドープ BSFO エピタキシャル薄膜を、(001)面が  $\langle 110 \rangle$  方向に 4°微傾斜した SrTiO<sub>3</sub> 基板上に、RF マグネトロンスパッタ法を用いて成膜した。それぞれの試料について XRD-RSM を測定し、格子対称性の変化を調べた。また XFH 測定および STEM により局所原子配列構造を調べた。XFH 測定は KEK Photon Factory BL-6C および SPring-8 BL32B2 で、STEM 観察は九大の超顕微解析研究センターにて実施した。

#### 【実験結果および考察】

Sm 14, 20 at%ドープ BSFO 薄膜の XRD-RSM の結果を Fig.1 (a)および 1(b)にそれぞれ示す。MPB 近傍の Sm ドープ量 14 at%では 4 倍周期の超格子ピークが、Sm ドープ量 20 at%では 2 倍周期の超格子スポットが得られていることがわかる。これらの結果は粉末 X 線回折により得られた結果とよく一致している。次に Bi L $\alpha$  線ホログラムパターンより再生した Bi 原子から距離 4Å の(001)面における局所構造を Fig.2 (a)および 2(b)に示す。いずれも強度の異なる Bi/Sm 原子像が交互に確認されたが、Sm 14, 20 at%ドープで強弱が反転していることが確認できた。この変化は XRD-RSM で見られた超格子スポットの変化に起因するものであると考えられる。当日は STEM および XFH による局所原子構造の観察結果も併せて報告する。

#### 【参考文献】

1) Fujino *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 202904 (2008).

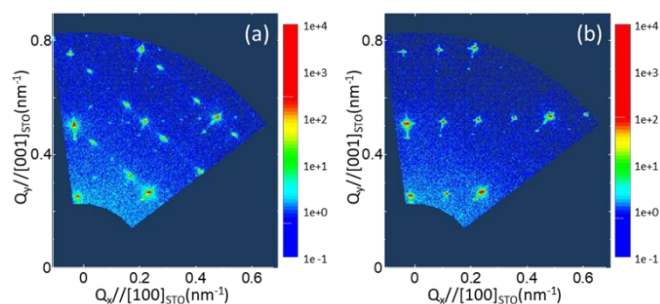


Fig. 1 XRD-RSM of Sm(a)14-, (b)20-at% doped BSFO thin films

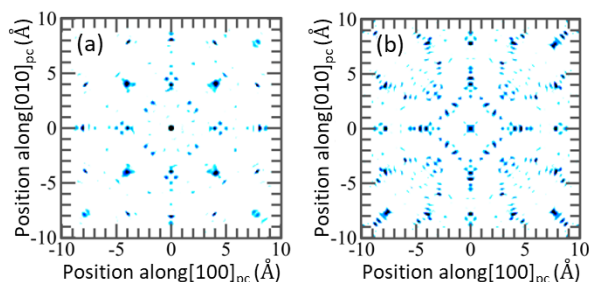


Fig. 2 Atomic structure at  $z=4$  Å of Sm (a)14-, (b)20-at% doped BSFO thin films



## Ca, 4d・5d 遷移金属元素共置換 BiFeO<sub>3</sub> の薄膜成長

### Thin film growth of co-substituted BiFeO<sub>3</sub> with Ca and 4d/5d transition metals

東京科学大総合研究院<sup>1</sup>, 神奈川産技総研<sup>2</sup>

○(M1)永野翔也<sup>1</sup>, 畑山華野<sup>1</sup>, 中山創<sup>1</sup>, Lee Koomok<sup>1</sup>, 重松圭<sup>1,2</sup>, 東正樹<sup>1,2</sup>

IIR, Science Tokyo<sup>1</sup>, KISTEC<sup>2</sup>

○Shoya Nagano<sup>1</sup>, Kano Hatayama<sup>1</sup>, Hajime Nakayama<sup>1</sup>, Lee Koomok<sup>1</sup>, Kei Shigematsu<sup>1,2</sup>, Masaki Azuma<sup>1,2</sup>

E-mail: nagano.s.d791@m.isct.ac.jp

【緒言】BiFeO<sub>3</sub> (BFO) は、強誘電性とサイクロイド反強磁性(自発磁化なし)を室温で併せ持つが、Fe サイトの一部を Co に置換した BiFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BFCO)では、サイクロイドが消失し、キャントコリニア構造による弱強磁性が発現する[1]。BFCO 薄膜においては、電場印加による分極反転に伴う磁化反転が実現している[2]。しかし、応用を考えると BFCO の自発磁化と保磁力はいずれも小さいことが問題である。我々は最近、第一原理計算(DFT+*U*)とモンテカルロ法によって、高スピン Co<sup>3+</sup>の強いスピン軌道相互作用により分極と直交した面内磁気異方性が働き、BFCO のキャントコリニア構造の安定化に寄与することを明らかにした[3]。そのため、スピン軌道相互作用がより大きい 4d・5d 遷移金属元素で Fe サイトを置換できれば、BFCO を上回る自発磁化や保磁力の増大が期待できる。すでに高压合成で得た、BFO の Fe<sup>3+</sup>サイトに Ru<sup>4+</sup>または Ir<sup>4+</sup>を、Bi<sup>3+</sup>サイトに Ca<sup>2+</sup>を置換した Bi<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>Ru<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>(BCFRO)ならびに Bi<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>Ir<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>において弱強磁性を報告した[4]。本研究では、弱強磁性化が確認された Bi<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>Ru<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> のパルスレーザー堆積法による薄膜化と物性評価を目的とした。

【実験方法】SrTiO<sub>3</sub>(111)基板上に下部電極として 20 nm の SrRuO<sub>3</sub> を堆積させたのちに、60 nm の BCFRO 薄膜を蒸着させた。ターゲットには化学量論比の焼結体を用いた。結晶構造は X 線回折 (XRD) の面直測定ならびに逆格子マッピング(RSM)、表面形状は原子間力顕微鏡 (AFM)、強誘電ドメインは圧電応答顕微鏡 (PFM) を、磁化は SQUID 磁束計を用いて行った。

【結果と考察】XRD データに不純物ピークはなく、BCFRO と SRO の(111)<sub>pc</sub>配向を示す回折パターンが確認できた。また AFM からは RMS = 5.2 nm の比較的平坦な表面が確認された。図 1(a)に 300 K における面内磁化測定を示す。バルク試料に一致する飽和磁化 0.03  $\mu_B$ /f.u.の強磁性的ヒステリシスが確認された。図 1(b)には、試料に  $\pm 6$  V の印加による面直 PFM 像の変化を示す。2 回の電場印加の書き込みによる四角い分極反転領域が観察されており、BCFRO 薄膜の強誘電性が認められる。以上の結果から、強磁性強誘電体の(111)配向 BCFRO 薄膜育成に成功したことが確かめられた。

この研究は住友化学次世代環境デバイス協働研究拠点で行われた。

#### 【参考文献】

- [1] Yamamoto, H. *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 064704 (2016).  
 [2] Shimizu, K. *et al.* Nano Lett **19**, 1767 (2019). [3] K. Lee *et al.*, Phys. Rev. Mater. **6**, 064401 (2022)  
 [4] 畑山 他, 日本セラミックス協会 2025 年年会 3F01(2025)

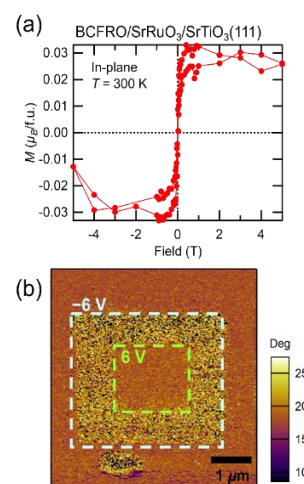


Figure 1. (a)In-plane magnetic hysteresis loop and (b)out-of-plane PFM image after poling at -6 V and +6 V in BCFRO/SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> (111) thin film.



チタン石型  $\text{Ca}(\text{Ti},\text{Mn})\text{SiO}_5$  薄膜の作製と評価Growth and Characterization of Titanite-type  $\text{Ca}(\text{Ti},\text{Mn})\text{SiO}_5$  Thin FilmsScience Tokyo<sup>1</sup>, 防衛大<sup>2</sup>, 名大<sup>3</sup>○(M2)梶原輝<sup>1</sup>, (M2)倉橋哲史<sup>1</sup>, (D)Weirong Yang<sup>1</sup>, 濱寄容丞<sup>2</sup>, 桑野太郎<sup>1</sup>, 谷口博基<sup>3</sup>,  
小林能直<sup>1</sup>, 安井伸太郎<sup>1</sup>Science Tokyo<sup>1</sup>, NDA<sup>2</sup>, Nagoya Univ.<sup>3</sup>°Hikaru Kajihara<sup>1</sup>, Satoshi Kurahashi<sup>1</sup>, Weirong Yang<sup>1</sup>, Yosuke Hamasaki<sup>2</sup>, Taro Kuwano<sup>1</sup>,  
Hiroki Taniguchi<sup>3</sup>, Yoshinao Kobayashi<sup>1</sup>, Shintaro Yasui<sup>1</sup>

E-mail: kajihara.h.852c@m.isct.ac.jp

【はじめに】 マルチフェロイック材料は高記録密度・低電力の次世代メモリへの応用が期待される物質の一つである。 $\text{BiFeO}_3$  に代表される単一マルチフェロイック材料は材料の選択肢が限られており、ペロブスカイト以外の構造を持つ物質を探索することがこれらの材料への理解と応用を広げる上で重要である。1991 年にチタン石において酸素八面体チェーン方向での比較的高い誘電率が示唆され[1]、チタン石に関する実験的な検証が行われている[2]。しかし、系統的な元素置換による結晶構造変化と誘電性・磁性の影響について議論された報告が少ない。そこで、Mn 置換による誘電特性の向上および磁性付与に着目した。薄膜化はデバイス応用上非常に重要な観点となるため、本研究はチタン石に Mn を置換した  $\text{Ca}(\text{Ti},\text{Mn})\text{SiO}_5$  薄膜を作製し、Mn 置換による結晶構造や誘電特性への影響を調べた。

【実験方法】 PLD 法により(111)Pt/ $\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上に  $\text{Ca}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SiO}_5$  薄膜を作製した。炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、三酸化ニマンガン( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ )、酸化シリコン( $\text{SiO}_2$ )の粉末を用いて固相法によりターゲットを作製した。結晶相を X 線回折装置(XRD, Bruker D2 Phaser)により同定した。膜厚および膜組成は操作型電子顕微鏡+エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置(SEM-EDX, JEOL JCM-7000)を用いて測定した。誘電率と誘電損失はインピーダンスアナライザ(Agilent 4194A)を用いて印加電圧 0.1 V、100 Hz から 10 MHz まで測定した。また、強誘電特性測定装置(東陽テクニカ, FCE Fast)を用いて、室温にて 50kHz におけるヒステリシス測定を行った。

【結果と考察】 Figure 1(a)に Mn 置換量を 1、5、10、20、30%における薄膜の比誘電率および誘電損失と周波数の特性を示す。置換量 5%までは置換量の上昇につれて比誘電率、誘電損失ともに増加したが、10%以上は誘電率が低下した。5%までは Mn による電荷補償がされたが、10%以上は酸素欠損が進んだと考えられる。Figure 1(b)に置換量 5%における 300~2700 kV/cm の分極ヒステリシス曲線を示す。反強誘電性を示す分極電流とヒステリシスループが最大で 1600 kV/cm で確認できた。当日は結晶構造解析や他の組成における電気特性の結果について報告する予定である。

【参考文献】[1]S. Ghose *et al.*, Phys. Chem. Minerals 17, 591 (1991). [2] J. Kimura, *et al.*, Appl. Phys. Lett. 108, 062902 (2016).

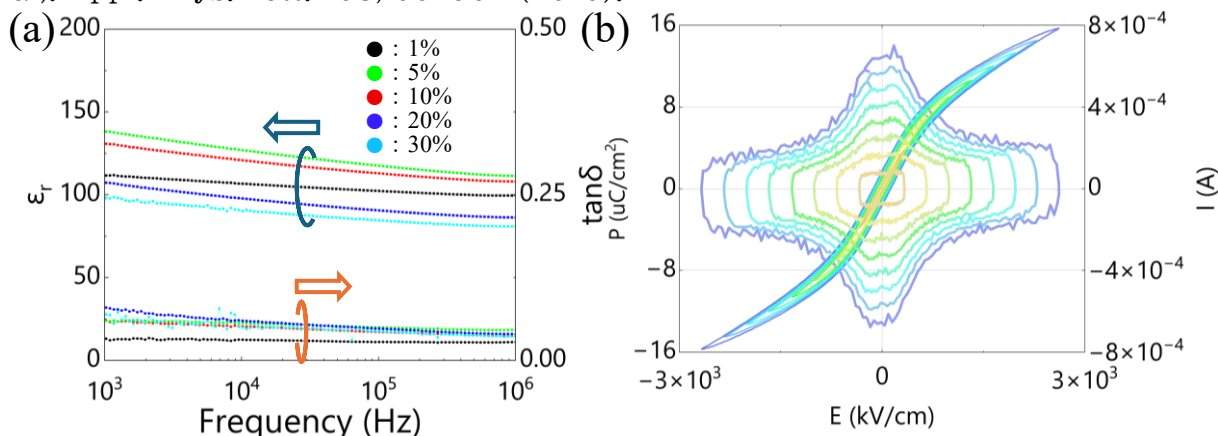


Fig. 1 (a) Dielectric and (b) polarization property of the titanite-type thin films.

# HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> ナノラミネート薄膜の微構造解析

## Microstructural Analysis of HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> Nanolaminate Thin Films

熊大半<sup>1</sup>, <sup>○</sup>(M1)河村 龍<sup>1</sup>, 佐藤 幸生<sup>1</sup>

Kumamoto Univ.<sup>1</sup>, <sup>○</sup>Ryu Kawamura<sup>1</sup>, Yukio Sato<sup>1</sup>

E-mail: sato-yukio@kumamoto-u.ac.jp

### 1.はじめに

ジルコニウム(Zr)などの添加元素を加えた酸化ハフニウム(HfO<sub>2</sub>)系の薄膜は、強誘電性や負の静電容量特性を示す次世代ゲート絶縁膜材料として注目されている。一方で近年、HfO<sub>2</sub>に添加元素としてのZrを加える代わりに、HfO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>を交互に積層したHfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>のナノラミネート薄膜を形成するアプローチが報告され、強誘電性の発現が示されている。本研究では、各層の厚さが約2 nmのHfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>ナノラミネート薄膜における結晶相の解析を電子顕微鏡法および分光法で行った。

### 2.実験方法

本研究で用いた試料はスパッタリング法によりシリコン基板上に製膜されたTaN下部電極上に成膜された。集束イオンビーム(FIB)法で作製された薄片試料に対して、走査透過型電子顕微鏡(STEM)観察および電子エネルギー損失分光(EELS)測定を行った。STEM像は多数枚の画像を平均化処理することで信号/ノイズ比を向上させ、2段階アフィン変換法で像歪みを補正した。また、EELSスペクトルの形状を解釈するために、密度汎関数法による第一原理計算を行った。

### 3.実験結果および考察

Fig. 1にHfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>ナノラミネート試料のSTEM像を示す。HfO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>の積層構造が明瞭に観察された。像中で観察された(002)格子面の間隔を定量解析したところ、第1層目までは間隔が0.25nm程度ではほぼ一定であったのに対し、第2,3層目では広い間隔と狭い間隔が交互になっており、結晶相の違いが示唆された(Fig. 2)。また、O-K端のEELSスペクトルでは、第1層目から取得されたものと第2,3層目からのものではピーク形状が異なることが明らかとなった(Fig. 3)。発表では、第一原理計算より得られた電子状態密度との比較で結晶相解析を行った結果も紹介する。

### 4.謝辞

本研究に用いた試料は産業技術総合研究所の右田真司氏より提供を受けた。ここに感謝申し上げます。

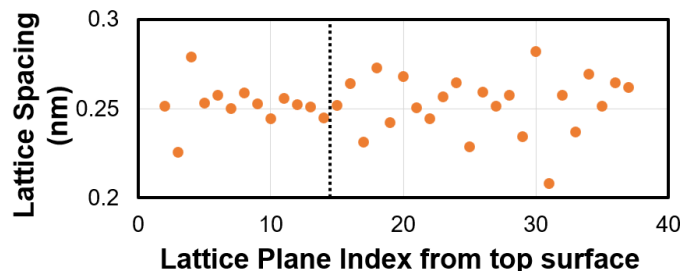


Fig. 2. Distribution of lattice spacings measured from the STEM image shown in Fig. 1.

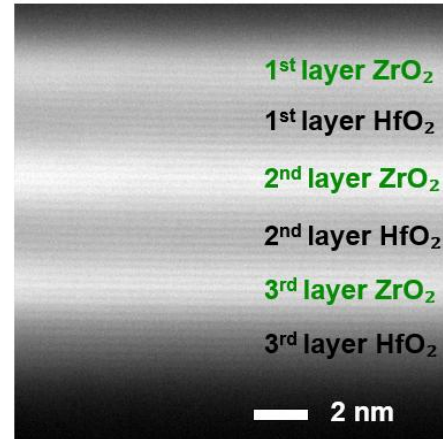


Fig. 1. ABF-STEM image of the HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanolaminate thin film.

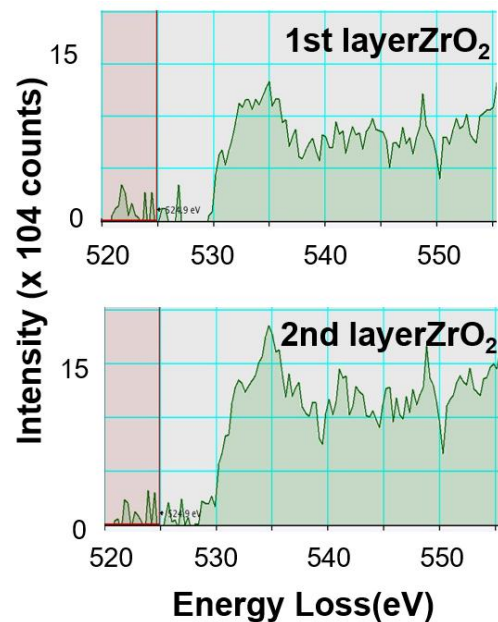


Fig. 3. O-K edge EELS spectra obtained from the first and second ZrO<sub>2</sub> layers in the HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanolaminate thin film.

## Si 基板上への $\text{Al}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{N}$ 薄膜のエピタキシャル成長に向けた 製膜条件の検討

### Investigation of Deposition Conditions for Epitaxial Growth of $\text{Al}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{N}$ Thin Films on Pt/TiN/Si Substrates toward Growth

阪公大院工 ○青木 悠佑 安岡 功樹 山田 洋人 藤村 紀文 吉村 武

Osaka Metro. Univ., ○Y. Aoki, K. Yasuoka, H. Yamada, N. Fujimura and T. Yoshimura

E-mail: [yoshimura@omu.ac.jp](mailto:yoshimura@omu.ac.jp)

【はじめに】大きな自発分極を有する  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  薄膜は、CMOS プロセスとの互換性を備えた強誘電体材料として、不揮発性メモリ素子への応用が期待されている[1]。薄膜成長に関する多くの研究報告があるものの、エピタキシャル薄膜に関するものはサファイア基板上が中心である。一方で、デバイス応用で重要となる Si 上のエピタキシャル成長は報告が限られている[2]。また、Pt/TiN/Si(111)基板上に  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  薄膜を成長させた例はあるものの擬エピタキシャル成長に留まっている[3]。そこで本研究では、エピタキシャル Pt(111)/TiN(111)/Si(111)基板を用いて  $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$  薄膜のエピタキシャル成長条件の検討、バッファ層の検討、および電気特性評価を行った。

【実験手法及び結果】基板には抵抗率が  $1\text{--}10\ \Omega\cdot\text{cm}$  の n 型 Si(111)を用いた。HF 処理後、RF マグネトロンスパッタ法でバッファ層として TiN、下部電極として Pt を連続製膜し、エピタキシャル成長させた。 $\text{Al}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{N}$  薄膜を製膜する際の装置の到達真空度は  $1.3\times 10^{-5}\text{Pa}$  であり、2 インチの合金円盤(Sc30%)ターゲットに 110W の RF 電力を投入して製膜を行った。成長温度 300, 400, 500°C、製膜圧力 0.5 Pa、ガス分圧比を  $\text{Ar}:\text{N}_2=1:2$  として AlScN 薄膜を作製した。その後、大気暴露による酸化を防ぐため、同一チャンバーで EB 蒸着により上部電極を連続製膜し、キャパシタ構造にした。Fig.1 に製膜温度 300, 400, 500 °C の範囲で変化させて製膜した試料の XRD  $2\theta-\omega$  図形を示す。すべての基板温度において AlScN (0002) からの回折ピークが確認された。また XRD  $\phi$  スキャン測定を行った結果、500°C でエピタキシャル成長が確認された。ロッキングカーブにおいても 500°C で FWHM は最小の  $1.43^\circ$  となった。当日は、詳細な結晶性の評価に加えて電気特性について発表予定である。

【謝辞】本研究は、JST・ASPIRE(JPMJAP2312)の支援を受けたものである。

#### 【参考文献】

- [1] S. Fichtner et al., J. Appl. Phys. **125**, 114103 (2019).
- [2] F. Bartoli et al., Sensors, **20**(22), 6571 (2020)
- [3] Y. Zhang et al., Nano-Micro Lett. **16**, 227 (2024).

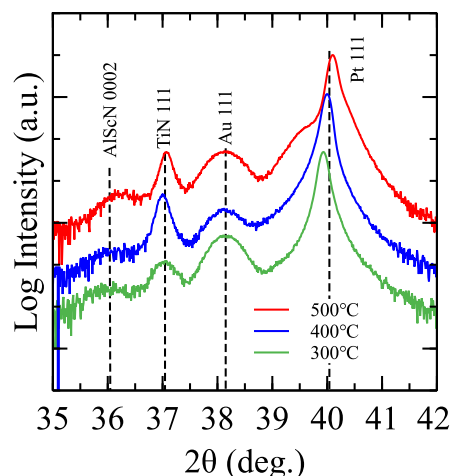


Fig.1  $2\theta-\omega$  scan profiles for the films deposited at 300°C, 400°C, and 500°C.



# ミスト CVD 法による銅薄膜形成：構造制御と表面平坦化

Copper thin film growth by mist CVD: Structural control and surface roughness reduction

高知工大 シスエ<sup>1</sup>, 総研<sup>2</sup> ○(M2) 岡田 達樹<sup>1</sup>, 大橋 亮介<sup>1</sup>, 水本 圭<sup>1</sup> Htet Su WAI<sup>1</sup>

Mondal Abhay Kumar<sup>1</sup> 川原村 敏幸<sup>1,2</sup>

School of Sys. Eng.<sup>1</sup>, Res. Inst.<sup>2</sup>, Kochi Univ. of Tech.

°Tatsuki Okada<sup>1</sup>, Ryosuke Ohashi<sup>1</sup>, Kei Mizumoto<sup>1</sup>, Htet Su WAI<sup>1</sup>

Mondal Abhay Kumar<sup>1</sup>, and Toshiyuki Kawaharamura<sup>1,2</sup>

E-mail: 285006e@gs.kochi-tech.ac.jp, [kawaharamura.toshiyuki@kochi-tech.ac.jp](mailto:kawaharamura.toshiyuki@kochi-tech.ac.jp)

【はじめに】金属薄膜は、次世代電子デバイスの高集積化および性能向上を実現するために不可欠な材料であり、重要な役割を担っている。スマートフォン、LED、太陽電池などの電子機器の配線材料として広く利用されており[1]、その電氣的・構造的特性はデバイス全体の効率や信頼性に大きく影響します。従来は、メッキ、スパッタリング、蒸着といった真空ベースの堆積技術が用いられてきた。これらの手法は高品質な薄膜形成が可能である一方で、装置の高コスト化やプロセスの複雑化、さらには環境負荷が大きいといった課題が指摘されている。特にエネルギー消費や装置の拡張性の面から、持続可能な製造技術の確立が求められている。そこで本研究では、大気圧下で金属薄膜を形成できる溶液系プロセスである「ミスト CVD 法」に着目した。本手法は、装置の簡素化、低エネルギー消費、大面積基板への対応といった利点を有し、真空プロセスに代わる有望な技術として大きな可能性を有している。これまでに、Ag[3]、Cu[4]、Pd [5]、Ni などの金属薄膜の形成が実証されているが、成膜メカニズムや物性については未解明な点が多く残されている。そこで本研究では、低コストかつ高伝導性を持つ Cu (銅) に注目し、ミスト CVD 法による Cu 薄膜形成のプロセスと物性評価を通じて、その有効性と課題の解明を目的とした。

【実験結果】本研究では、前駆体の種類や成膜条件が銅薄膜の構造および電気特性に与える影響を体系的に検討した。この研究結果から高温で CuO などの酸化物が形成されることが明らかとなった。本研究における特筆すべき成果は、銅薄膜の表面平坦性に関する顕著な改善である。従来の手法により得られた膜は、 $1.2 \sim 1.4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  の範囲で良好な電気抵抗値を示していたものの、表面粗さの制御は依然として大きな課題であった。これに対し、本研究では溶媒系に AMS (アンモニア・メタノール溶液) を添加することで、表面平坦性を劇的に向上させることに成功した。この研究結果は、ミスト CVD 法による銅薄膜形成技術の実用化に向けた重要な進展であり、次世代電子デバイス製造への応用に新たな可能性を示すものである。なお、本研究の詳細については当日報告する。

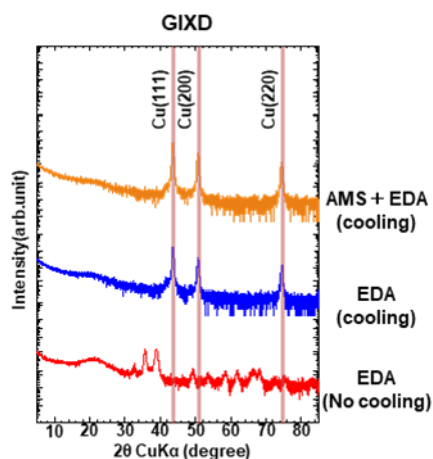


Fig.1. GIXD results of Cu thin film deposited using different solvents

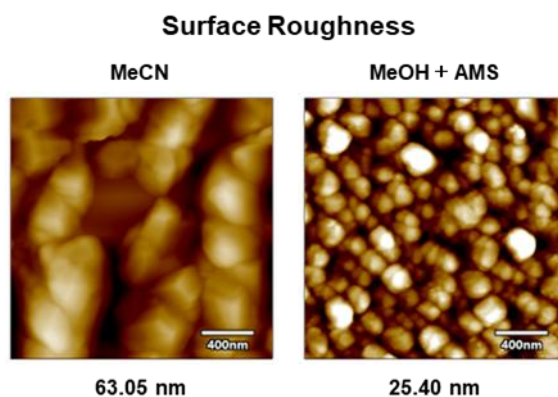


Fig.2. The surface roughness of Cu thin films deposited using different solvents

- [1]T.Nogami,, 2 nm 以降のロジックの配線技術と材料. 応用物理, 2023, 92(6): 340–346. (2023)
- [2]T.Kawaharamura, JJAP53 05FF08(2014)
- [3]山沖駿友, 高知工科大学修士論文(2018)
- [4]中曾根義晃, 高知工科大学学士論文(2016)
- [5]福江雅, 高知工科大学修士論文(2022)

**[9a-N201-1~10] 6.1 Ferroelectric thin films**

[9a-N201-1]

Domain structure control in Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> thin films via lattice strain from underlying bottom electrode layers

○(D)MIKI NAKAHATA<sup>1</sup>, KEISUKE ISHIHAMA<sup>2</sup>, YOSHITAKA EHARA<sup>3</sup>, TAKAO SHIMIZU<sup>4</sup>, LINGLING XIE<sup>5</sup>, DAISUKE KAN<sup>5</sup>, TOMOAKI YAMADA<sup>6</sup>, KAZUKI OKAMOTO<sup>1</sup>, HIROSHI FUNAKUBO<sup>1</sup> (1.Sci. Tokyo, 2.Tokyo Tech., 3.NDA, 4.NIMS, 5.Univ. Kyoto, 6.Nagoya Univ.)

[9a-N201-2]

Piezoelectric properties of Nb-dope of epitaxial Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films

○Naoto Yamamoto<sup>1</sup>, Ryunosuke Yagi<sup>1</sup>, Sang Hyo Kweon<sup>1</sup>, Isaku Kanno<sup>1</sup> (1.Kobe Univ.)

[9a-N201-3]

Investigation of Epitaxially Grown Piezoelectric Materials Utilizing Multi-Functional Interlayer and Their Piezoelectric Device Performance.

○Masashi Seki<sup>1</sup>, Kensuke Kanda<sup>2</sup>, Ken Kijima<sup>1</sup>, Kimura Isao<sup>1</sup>, Kento Nakao<sup>1</sup> (1.Gaianixx Inc., 2.Hyogo univ.)

[9a-N201-4]

Growth of ferroelectric thin films under atmospheric pressure below 100 °C and their characterization

○Satsuki Koga<sup>1</sup>, Yuxian Hu<sup>1</sup>, Takahisa Shiraishi<sup>2</sup>, Kazuki Okamoto<sup>1</sup>, Hiroshi Funakubo<sup>1</sup> (1.Science Tokyo, 2.Kumamoto Univ.)

[9a-N201-5]

Post-annealing effects on (100)-oriented BaTiO<sub>3</sub>-based thin films prepared by hydrothermal method

○Tatsuya Masuda<sup>1</sup>, Hiromi Shima<sup>2</sup>, Hiroshi Uchida<sup>3</sup>, Shintaro Yasui<sup>4</sup>, Hiroki Moriwake<sup>1,4</sup>, Yoshitaka Ehara<sup>2</sup> (1.JFCC, 2.NDA, 3.Sophia Univ., 4.Science Tokyo)

[9a-N201-6]

Orientation Properties of Nano-cubed BaTiO<sub>3</sub> on Anisotropic Etching Surface

○SERYU NAKAJIMA<sup>1</sup>, Yuma Sasaki<sup>1</sup>, Masaki Yamaguchi<sup>1</sup>, Takashi Yamamoto<sup>2</sup> (1.Shibaura Inst. of Tech., 2.Nat. Def. Acad. of Jap.)

[9a-N201-7]

Co-doping of Sc and La into Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> thin films for high dielectric constant with low temperature coefficient

○Haruka Nada<sup>1</sup>, Shunya Yokote<sup>1</sup>, Shinya Kondo<sup>1</sup>, Ayako Taguchi<sup>2</sup>, Kazuki Shitara<sup>2</sup>, Hiroki Moriwake<sup>2,5</sup>, Reilly Knox<sup>3</sup>, Sengsavang Aphayvong<sup>4</sup>, Takeshi Yoshimura<sup>4</sup>, Darren C. Pagan<sup>3</sup>, Susan Trolier-McKinstry<sup>3</sup>, Tomoaki Yamada<sup>1,5</sup> (1.Nagoya Univ., 2.JFCC, 3.Penn State Univ., 4.Osaka Metro. Univ., 5.Science Tokyo. MDX)

[9a-N201-8]

Electrical properties of (Rb,K)NbO<sub>3</sub> solid-solution thin films



○Ayumu Masuda<sup>1,2</sup>, Yuya Taguchi<sup>1</sup>, Tatsuya Masuda<sup>2</sup>, Yosuke Hamasaki<sup>3</sup>, Yoshitaka Ehara<sup>3</sup>, Hiroki Moriwake<sup>1,2</sup>, Yoshinao Kobayashi<sup>1</sup>, Shintaro Yasui<sup>1</sup> (1.Science Tokyo, 2.JFCC, 3.NDA)

---

[9a-N201-9]

Fabrication and Electrical Characterization of BiFeO<sub>3</sub>–BaTiO<sub>3</sub> Thin Films on Si Substrates

○(M1)Yuji Ashida<sup>1</sup>, Norifumi Fujimura<sup>1</sup>, Takeshi Yoshimura<sup>1</sup> (1.Osaka Metropolitan Univ.)

---

[9a-N201-10]

Fabrication of Silver (Ag) Thin Films by Mist CVD and effect of EDA concentration on plasmon resonance

○Kei Mizumoto<sup>1,2</sup>, Tatsuki Okada<sup>1,2</sup>, Ryosuke Ohashi<sup>1,2</sup>, Abhay Mondal<sup>1</sup>, Su Htet<sup>1</sup>, Toshiyuki Kawaharamura<sup>1,3</sup> (1.Kochi Univ. of Tech., 2.School of Sys. Eng., 3.Res. Inst)

---

# 下部電極層による格子歪を用いた Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> 薄膜のドメイン制御 Domain structure control in Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films via lattice strain from underlying bottom electrode layers

科学大<sup>1</sup>, 東工大<sup>2</sup>, 防大<sup>3</sup>, NIMS<sup>4</sup>, 京大化研<sup>5</sup>, 名古屋大<sup>6</sup>

○(D)中畑 美紀<sup>1</sup>, 石濱 圭佑<sup>2</sup>, 江原 祥隆<sup>3</sup>, 清水 荘雄<sup>4</sup>, Lingling Xie<sup>5</sup>, 菅 大介<sup>5</sup>,  
山田 智明<sup>6</sup>, 岡本 一輝<sup>1</sup>, 舟窪 浩<sup>1</sup>

Sci. Tokyo<sup>1</sup>, Tokyo Tech.<sup>2</sup>, NDA<sup>3</sup>, NIMS<sup>4</sup>, Univ. Kyoto<sup>5</sup>, Nagoya Univ.<sup>6</sup>

○M. Nakahata<sup>1</sup>, K. Ishihama<sup>2</sup>, Y. Ehara<sup>3</sup>, T. Shimizu<sup>4</sup>, L. Xie<sup>5</sup>, D. Kan<sup>5</sup>, T. Yamada<sup>6</sup>,

K. Okamoto<sup>1</sup>, H. Funakubo<sup>1</sup>

E-mail: [nakahata.m.aa@m.titech.ac.jp](mailto:nakahata.m.aa@m.titech.ac.jp)

【緒言】Pb(Zr<sub>x</sub>, Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> 薄膜は基板や下部電極との格子整合により特徴的なドメイン構造を形成し、この構造がドメインスイッチング挙動および強誘電特性を決定する<sup>[1]</sup>。したがって、スイッチング機構の詳細な解明には、面内歪みや配向を制御したドメイン構造の系統的な研究が不可欠である。しかしながら、面内方向に分極軸を持つ *a* ドメインを安定化させるには、格子定数が 0.4 nm を超える下部層が必要であるが、その条件を満たすペロブスカイト構造の下部電極材料は限られており、*x* > 0.2 の組成への有効な引張歪みの導入は困難であった。

我々は、Pb(Zr<sub>x</sub>, Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> に引張応力を印加するための下部電極層として La-SrSnO<sub>3</sub> (LSSO) を導入した<sup>[2]</sup>。Figure 1 に示す歪みと組成 (*x* 値) の関係<sup>[3]</sup>から、LSSO 上に作製した Pb(Zr<sub>0.3</sub>, Ti<sub>0.7</sub>)O<sub>3</sub> (PZT) 薄膜では *a* ドメイン構造の形成が期待される。本研究では、LSSO を下部層に用いた PZT 薄膜のドメイン構造を調査した。

【実験方法】パルスレーザー堆積法により (100)LSAT 基板上に膜厚 50 nm の LSSO 薄膜をエピタキシャル成長させ、その上に膜厚 20 ~ 90 nm の PZT 薄膜を作製した。得られた薄膜に対して X 線回折による逆格子マッピング測定を行い、結晶構造を評価した。

【結果と考察】Figure 2 に PZT 004 および -204 反射付近の逆格子マッピングを示す。20 nm 厚の PZT 膜では予測通り *a* ドメイン構造が観察され、一方で 90 nm 厚の膜には *a/c* ドメイン構造が確認された。また、Figure 1 には格子定数から計算された各 PZT 薄膜の面内歪みが示されており、20 nm および 30 nm 厚の PZT 膜には、それぞれ約 0.8% および 0.6 % の LSSO 由来の引張歪みが印加されている。臨界膜厚(約 40 nm)を超える 90 nm 厚の膜では、歪みが緩和されている。今後は LSSO を電極材料として用いた PZT 薄膜の強誘電特性を評価し、ドメイン構造との関係性について検討を進める。

【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] M. Nakajima et al., J. Appl. Phys. **109**, 091601 (2011).
- [2] E. Baba et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **48**, 455106 (2015).
- [3] R. Xu et al., Phys. Rev. B **91**, 144106 (2015).

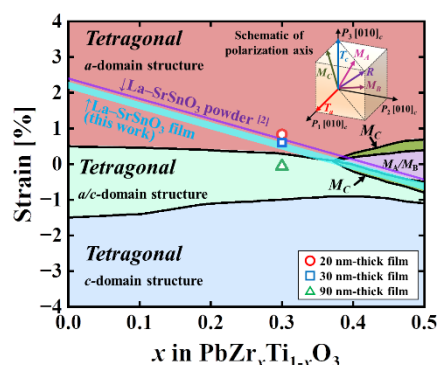


Figure 1. Domain structure map of Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> films as a function of Zr content (*x*)<sup>[3]</sup>. The red, blue and green markers indicate the in-plane strain of 20 nm-, 30 nm- and 90 nm-thick Pb(Zr<sub>0.30</sub>Ti<sub>0.70</sub>)O<sub>3</sub> films deposited on (100) LSAT substrates with La-SrSnO<sub>3</sub> bottom layers.

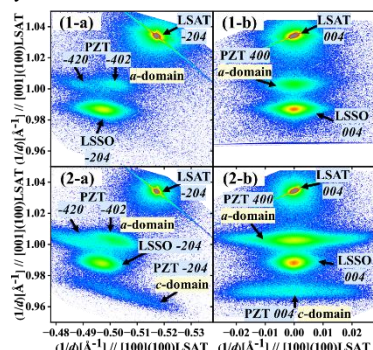


Figure 2. X-ray diffraction reciprocal space maps (RSMs) near Pb(Zr<sub>0.30</sub>Ti<sub>0.70</sub>)O<sub>3</sub> (a) -204 and (b) 004 reflections of (1) 20 nm-thick and (2) 90 nm-thick Pb(Zr<sub>0.30</sub>Ti<sub>0.70</sub>)O<sub>3</sub> films deposited on (100)LSAT substrates with La-SrSnO<sub>3</sub> bottom layers.

# Nb 添加エピタキシャル Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 薄膜の圧電特性評価

## Piezoelectric properties of Nb-dope of epitaxial Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films

神戸大工<sup>1</sup>, °山本 郁仁<sup>1</sup>, 八木 隆之介<sup>1</sup>, 権 相曉<sup>1</sup>, 神野 伊策<sup>1</sup>

Kobe Univ.<sup>1</sup>, °N. Yamamoto<sup>1</sup>, R. Yagi<sup>1</sup>, S. H. Kweon<sup>1</sup>, I. Kanno<sup>1</sup>

E-mail: [kanno@mech.kobe-u.ac.jp](mailto:kanno@mech.kobe-u.ac.jp)

### 1. はじめに

PZT の B サイトを一部 Nb に置換した PNZT 薄膜は、圧電性および長期信頼性が向上することが報告されている<sup>[1,2]</sup>。しかしながら、Nb 添加による結晶構造の変化と圧電性の関係については不明な点が多い。前回の応用物理学会では、MPB 組成の *c* 軸配向エピタキシャル PZT (53/47) 薄膜に Nb を添加し、その結晶構造と強誘電性および圧電性の関係について調べた結果、Nb の添加量が増加するほど正方晶性が減少し、Extrinsic 効果により圧電特性が向上することを報告した<sup>[3]</sup>。本研究では、Zr/Ti=40/60 付近である正方晶組成の *c* 軸配向エピタキシャル PZT 薄膜に Nb を添加し、その結晶構造と強誘電性および圧電性の関係を調べた。

### 2. 実験方法および結果

多元 RF マグネトロンスパッタを用いて、(001)SrRuO<sub>3</sub>/Pt/ZrO<sub>2</sub>/Si 基板上に膜厚が約 2 μm の PNZT 薄膜をエピタキシャル成長させた。Zr/Ti = 40/60 付近になるよう、Ti-rich となる正方晶組成の PZT (30/70) ターゲットと、Zr/Ti = 53/47 の PZT に Nb を 20 % 添加した PNZT ターゲットを同時スパッタし、出力を調整することで Nb の添加量が異なる PNZT 薄膜を作製した。Fig. 1 に Nb 添加量が 0 % ~ 17.9 % の PNZT 薄膜の XRD 測定結果を示す。XRD 測定から算出した *c/a* の値は Nb (0 %) のときは 1.021 であるのに対して、Nb (17.9 %) の場合、1.011 となり、正方晶性が減少した。また比誘電率は Nb (0 %) では 454 である一方、Nb (17.9 %) では 610 となり増加した。Fig. 2 に逆圧電測定結果を示す。Nb 濃度が大きくなるにつれ圧電定数が増加する傾向を示した。特に、Nb (17.9 %) - PZT 薄膜では Extrinsic 効果による明瞭な電圧依存性がみられた。

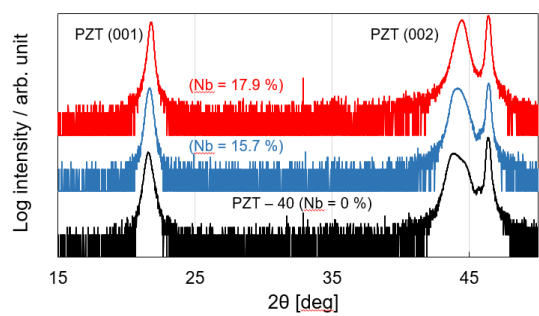


Fig. 1 Out of plane XRD patterns of PZT thin film with and without Nb-doping

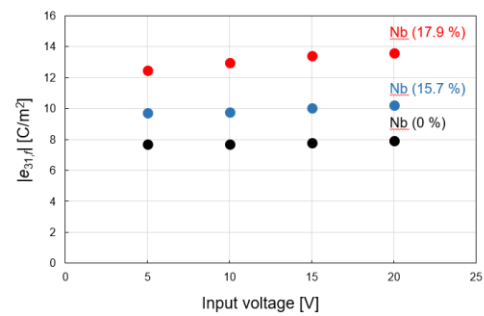


Fig. 2 Piezoelectric coefficient  $|e_{31f}|$  of PZT thin films as a function of Nb concentration.

### Reference

[1] T. Fujii, et al., *Sens. Actuators A*, 163 (2010) 220, [2] W. Zhu, et al., *Acta Mater* 219 (2021) 117251  
[3] 山本他 2025 年第 72 回応用物理学会春季学術講演会 [15p-K503-7]

# 多能性®中間膜を用いた圧電材料のエピタキシャル成長と圧電デバイス評価 Investigation of Epitaxially Grown Piezoelectric Materials Utilizing Multi-Functional Interlayer and Their Piezoelectric Device Performance

○關 雅志<sup>1</sup>, 神田 健介<sup>2</sup>, 木島 健<sup>1</sup>, 木村 勲<sup>1</sup>, 中尾 健人<sup>1</sup>

Gaianixx Inc<sup>1</sup>, Hyogo Univ.<sup>2</sup>,

○Masashi Seki<sup>1</sup>, Kensuke Kanda<sup>2</sup>, Ken Kijima<sup>1</sup>, Isao kimura<sup>1</sup>, Kento Nakao<sup>1</sup>.

E-mail: seki@gaianixx.com

## 【序論】

多能性中間膜による動的格子マッチングは、多様な材料のエピタキシャル成長を可能にする技術であり、従来困難とされてきた多層での高品質単結晶化を実現した。Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT) 薄膜の単結晶化を行い、従来の多結晶膜と比較して極めて高い性能を持つことを確認した<sup>[1]</sup>。

圧電材料は電気機械変換が可能であり、自動車、電子機器、半導体、生物医学など幅広い分野において MEMS を中心とした圧電デバイスの需要が急増しており、市場の大幅成長が予想されている。本報告では、圧電 MEMS 市場で注目されている、測距、距離画像、メディカルなどの幅広い応用を持つ圧電 MEMS 超音波トランスデューサ (pMUT) を単結晶 PZT 薄膜で試作し、優位性を実証した結果と、将来的な PZT の RoHS 指令適用を見据え、非鉛材料である単結晶 BiTiO<sub>3</sub> (BTO) 薄膜の特性を報告する。

## 【実験方法と結果】

Si(100)基板上で圧電材料が(001)配向エピタキシャル成長をするために、多能性®中間膜を形成したウエハに RF マグネトロンスパッタ法で PZT または BTO の成膜を行った。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双晶マルテンサイト変形が起きることで圧電材料の単結晶化を行う。

結晶性評価は X 線回折(XRD)、圧電特性はリードテクノ株式会社の d33 メーターと株式会社高純度化学研究所の Multiferroic II などを使用した。

Fig.1 に In-plane と  $\phi$  の XRD 測定結果を示す。PZT と BTO は面内の結晶面が揃っており、多能性®中間膜の効果で単結晶化に成功した。

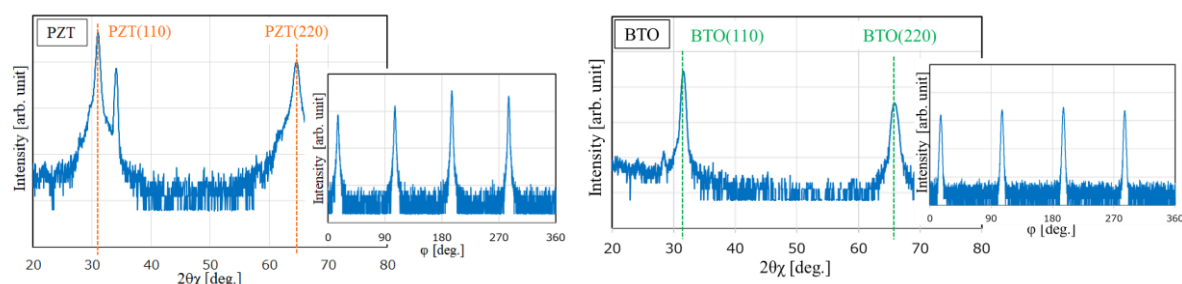


Fig. 1 In-plane and  $\phi$  XRD patterns for PZT and BTO.

[1] 關雅志, 木島健, 降旗栄道, 中尾健人, 第 85 回秋季応用物理学会, 18p-P07-1.



大気圧 100 °C 以下における強誘電体薄膜の合成と評価

Growth of ferroelectric thin films

under atmospheric pressure below 100 °C and their characterization

科学大<sup>1</sup>, 熊本大<sup>2</sup>

○古賀彩月<sup>1</sup>, 胡雨弦<sup>1</sup>, 白石貴久<sup>2</sup>, 岡本一輝<sup>1</sup>, 舟窪浩<sup>1</sup>  
Science Tokyo<sup>1</sup>, Kumamoto Univ.<sup>2</sup>

○S. Koga<sup>1</sup>, Y. Hu<sup>1</sup>, T. Shiraishi<sup>2</sup>, K. Okamoto<sup>1</sup>, H. Funakubo<sup>1</sup>  
E-mail: koga.s.ad@m.titech.ac.jp

【緒言】PbTiO<sub>3</sub>やBaTiO<sub>3</sub>に代表される正方晶ペロブスカイト薄膜材料は、優れた強誘電特性を有しており、幅広く研究が行われている。我々は、粉末原料と強アルカリ溶液を出発原料とし、大気圧下40 °Cで正方晶のPbTiO<sub>3</sub>(001)配向のエピタキシャル膜の作製に成功した<sup>(1)</sup>。PbTiO<sub>3</sub>は薄膜での特性報告が多いことに加えて、単結晶の報告もあることから、従来の方法と比較検討が容易な利点もある<sup>(2,3)</sup>。本手法では、従来の合成法と比較して、極めて簡便かつ常圧・低温での合成が可能である。一方でその成膜プロセスに関する知見は未解明である。本研究では、より詳細な成膜プロセスを調査し、低温成膜が可能な機構の検討を行ったので報告する。

【実験方法】TiO<sub>2</sub>とPb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>及びKOH溶液を出発原料として、Fig. 1に示す種々の面内格子定数を有するSrRuO<sub>3</sub>//SrTiO<sub>3</sub>, CaRuO<sub>3</sub>//[(LaAlO<sub>3</sub>)<sub>0.3</sub>-(SrAl<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.7</sub>, LSAT], (Ca<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)RuO<sub>3</sub>//LSAT, (Ba<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.75</sub>)RuO<sub>3</sub>//KTaO<sub>3</sub>基板上にPbTiO<sub>3</sub>膜を大気圧中40 °Cで作製した。得られた膜についてX線回折法(XRD)を用いた結晶構造の解析、蛍光X線分析を用いた組成の分析を行った。また、製膜後に残った粉末についてもXRDを用いて構成相を調査した。

【結果と考察】Fig. 2に種々の基板上において40 °Cで48時間成膜したPbTiO<sub>3</sub>膜のXRD 2θ-ω測定結果を示す。PbTiO<sub>3</sub>膜との格子不整合度が-0.15%と最も小さい(c) SrRuO<sub>3</sub>//SrTiO<sub>3</sub>とPbTiO<sub>3</sub>膜よりも2.8%小さい(a) CaRuO<sub>3</sub>//LaAlO<sub>3</sub>, (b) (Ca<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)RuO<sub>3</sub>//LSAT基板上では、約21°と44°付近にPbTiO<sub>3</sub>(00l)由来の回折ピークのみが確認でき、(001)配向のPbTiO<sub>3</sub>単相膜であることが明らかとなった。一方、PbTiO<sub>3</sub>膜よりも-2.3%大きい(d) (Ba<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.75</sub>)RuO<sub>3</sub>//KTaO<sub>3</sub>では成膜が確認できなかった。Fig.3(a)にPbTiO<sub>3</sub>成膜時に回収された粉末のXRD 2θ-ω測定結果を示す。粉末中に見られるピークは原料由来の未反応の生成物であり、PbTiO<sub>3</sub>由来のピークは見られなかった(Fig. 3(b)参照)。この結果から、本手法では格子整合した基板上でPbTiO<sub>3</sub>膜の生成が促進されていることが明らかとなった。

【参考文献】(1) 古賀ら、2025年第72回応用物理学会春季学術講演会。(2) M. Okuyama *et al.*, *Ferroelectrics*, **63**, 1(1985). (3) Y. L. Tang *et al.*, *Science*, **348**, 6234 (2015).

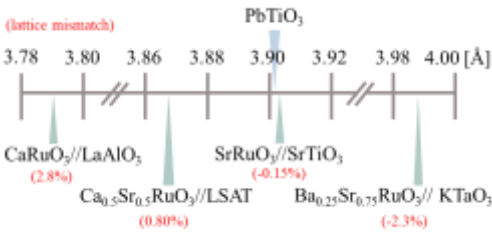


Fig. 1 Lattice constants of PbTiO<sub>3</sub> film and bottom electrode used in this study.

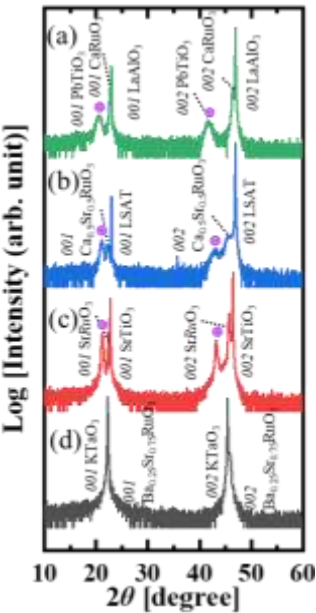


Fig. 2 XRD 2θ-ω patterns of PbTiO<sub>3</sub> films deposited on (a) CaRuO<sub>3</sub>//LaAlO<sub>3</sub>, (b) (Ca<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)RuO<sub>3</sub>//LSAT, (c) SrRuO<sub>3</sub>//SrTiO<sub>3</sub>, and (d) Ba<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.75</sub>RuO<sub>3</sub>//KTaO<sub>3</sub> substrates.

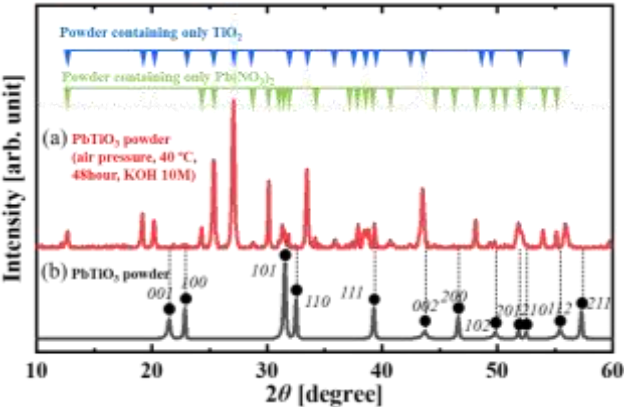


Fig. 3 XRD 2θ-θ patterns for (a) powder simultaneously obtained in the PbTiO<sub>3</sub> film formation (air pressure, 40 °C, 48 hours, KOH:10 M), and (b) PbTiO<sub>3</sub> powder obtained by hydrothermal method at 160 °C.

水熱合成法による(100)配向 BaTiO<sub>3</sub>系薄膜の熱処理効果Post-annealing effects on (100)-oriented BaTiO<sub>3</sub>-based thin films prepared by hydrothermal methodJFCC<sup>1</sup>, 防衛大<sup>2</sup>, 上智大<sup>3</sup>, 科学大<sup>4</sup>○増田 達也<sup>1</sup>, 島 宏美<sup>2</sup>, 内田 寛<sup>3</sup>, 安井 伸太郎<sup>4</sup>, 森分 博紀<sup>1,4</sup>, 江原 祥隆<sup>2</sup>JFCC<sup>1</sup>, NDA<sup>2</sup>, Sophia Univ.<sup>3</sup>, Science Tokyo<sup>4</sup>, °Tatsuya Masuda<sup>1</sup>, Hiromi Shima<sup>2</sup>, Hiroshi Uchida<sup>3</sup>, Shintaro Yasui<sup>4</sup>, Hiroki Moriwake<sup>1,4</sup>, Yoshitaka Ehara<sup>2</sup>

E-mail: tatsuya\_masuda@jfcc.or.jp

【はじめに】チタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>: BTO)は高い誘電率を有し、積層セラミックコンデンサ(MLCC)をはじめとする様々な電子デバイスに広く応用されている。我々の研究グループは、環境負荷の低い低温プロセスである水熱合成法に着目し、BTO 薄膜の高品質な成膜技術の確立を目指している。昨年度、前駆体濃度や成膜温度等の成膜条件を最適化した結果、(100) La:SrTiO<sub>3</sub> (La:STO) 基板上に高品質な連続膜の作製に成功した<sup>1</sup>。しかし、作製した膜からは良好な強誘電特性が得られていない。熱合成に特有のヒドロキシ基(OH-)が膜中に取り込まれ電気特性を劣化させているためと考えられる。本研究では、成膜後の熱処理(Post-annealing)が BTO 薄膜の結晶構造と電気特性に及ぼす影響を調査することを目的とした。

【実験方法】Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O と TiO<sub>2</sub>を出発原料とし、濃度 8 mol/dm<sup>3</sup>の NaOH 水溶液中で混合して前駆体溶液を調製した。この前駆体溶液と(100)La:STO 単結晶基板を反応容器内に封入し、200°C で 160 分間、水熱合成により薄膜を堆積させた。その後、酸素雰囲気下、600°Cで 10 分間の熱処理を行った。熱処理前後の試料について、XRD による結晶構造評価および SEM による表面形態評価を行った。

【結果】Fig.1 に(a)成膜直後および(b)熱処理後の BTO 薄膜に関する XRD 逆格子空間マッピング(RSM)測定結果を示す。いずれの試料でも BTO-204 反射が確認された。As-deposited 膜の格子定数は  $c = 4.045 \text{ \AA}$ ,  $a = 4.021 \text{ \AA}$  ( $V = 65.401 \text{ \AA}^3$ )であった。一方、600°Cの O<sub>2</sub>雰囲気中で熱処理した膜では、 $c = 4.042 \text{ \AA}$ ,  $a = 3.996 \text{ \AA}$  ( $V = 64.543 \text{ \AA}^3$ )へと変化した。この熱処理後の値は、報告されている BTO バルクの値( $c = 4.041 \text{ \AA}$ ,  $a = 3.996 \text{ \AA}$ ,  $V = 64.522 \text{ \AA}^3$ )によく一致している<sup>2</sup>。この結果は、熱処理によって膜中の

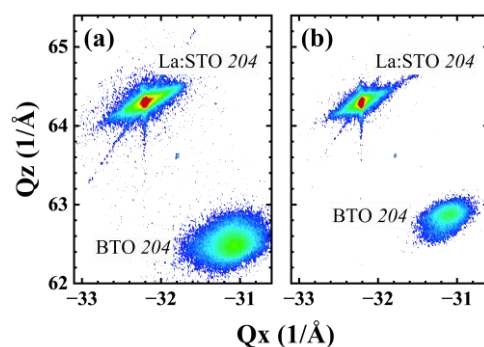


Fig. 1. XRD-RSM images of the BaTiO<sub>3</sub> thin films for (a) the as-deposited state and (b) after annealing at 600°C.

ヒドロキシ基が脱離し、格子歪みが緩和されたことを示唆している。当日は、電気特性の評価結果も踏まえ、熱処理が BTO 薄膜の物性に与える影響について詳細に議論する。

【参考文献】 [1] 是枝ら、第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-P08-2, (2025)

[2] Rhodes, R.G.: Acta Crystallogr. 4 (1951) 105.

【謝辞】 本研究は防衛装備庁が実施する安全保障技術研究推進制度 JPJ004596 の支援を受けたものである。また、東京科学大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所の共同利用研究を利用して得られたものです。

異方性エッチング表面上チタン酸バリウム立方体状微粒子の配向特性

Orientation Properties of Nano-cubed BaTiO<sub>3</sub> on Anisotropic Etching Surface

芝浦工業大学, \*防衛大学校

○中島 世龍, 佐々木 悠真, 山口 正樹, 山本 孝\*

Shibaura Inst. of Tech., \*Nat. Def. Acad. of Jap.

○Seryu NAKAJIMA, Yuma SASAKI, Masaki YAMAGUCHI and Takashi YAMAMOTO\*

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

1. はじめに

チタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>, BT) は代表的な強誘電体材料のひとつであり, 広く電子デバイス材料として利用されている. しかしその特性を活かすには, 構造的・電氣的な配向が必要である. 一方で新たな成膜法として注目されるインクジェット (IJ) 法は, 高い原料利用効率, 自己組織化による三次元集積体形成, 基板表面ポテンシャル変化を利用した配向制御などが期待できる. 我々はこれまでに, 単結晶 BT 微粒子の形状制御と粒子抽出, 微粒子分散液を用いた IJ 描画に関して報告してきた. しかし, 基板表面形態に応じた微粒子吸着層の微視的な配向状態までは, 明らかにできていない. [1, 2]そこで本研究では, テクスチャ・エッチングにより導入した基板表面凹凸が及ぼす, 吸着微粒子の微視的配向状態変化を調査した.

2. 実験方法

本研究で用いた立方体状 BT 微粒子は, 水酸化バリウム, チタン乳酸錯体 (TALH), 水酸化ナトリウム水溶液をおもな原料とする, 水熱合成法にて作成した. [2]評価対象となる BT 微粒子吸着層は, 50℃に加熱した基板に, 合成微粒子分散液を滴下・乾燥させることで形成した. なお, 基板は Si(100)ならびに異方性エッチングにより得たテクスチャ表面である. 異方性エッチングには SiO<sub>2</sub> マスクを用い, 75℃の KOH水溶液 (40wt%) 中, 攪拌下にて, 図 1 に示すテクスチャ構造を得た.

3. 結果および考察

Si 基板ならびにテクスチャ加工表面上に形成した, 微粒子吸着層の X 線回折図形が図 2 である. なお, 回折線頭在化のために平滑化し, 配向度は Lotgering 法により定義している. 図から Si 基板上(a)では<100>軸への強い単一配向が認められ, テクスチャ表面(b)では<100>軸配向が劇的に弱まり, 弱い<111>軸方向への配向を示す. これは図 1 に併せて示した模式図と, テクスチャ

面内での微粒子回転により理解できる.

図 3 は異方性エッチング表面における微粒子吸着膜の走査電子顕微鏡像である. ここから分かるように Si(100)表面/テクスチャ表面にはよらず, BT 微粒子は立方体平面を基板と接する形で分布しており, X 線回折の結果を支持している. また吸着層は, 微粒子の集積体ではあるものの, 少なくとも膜構造は成していない. このことは, 微粒子分散液濃度が著しく低いことを示唆している. 立方体状微粒子の最大収率 45%より, 吸着層の粒子密度はたかだか 1,500 粒/μm<sup>2</sup> 程度と見積もられ, 概ね観察結果と一致がみられた. したがって IJ 描画による膜形成には, 分散液濃度の向上ならびに最適化が必要であるといえる.

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中村力 君に感謝申し上げます.

参考文献

1) H. Smith *et al.*, Appl. Phys. Lett., 32, 349, (1978), M.W. Geis *et al.*, Appl. Phys. Lett., 35, 71 (1979), K. Mimura, J. Ceramic Soc. Jpn., 124 848 (2016).  
2) 山崎, 山口ほか, 例えば強誘電体会議, 02pm-12 (2021), 25am-08 (2023), 14pm-01 (2024), 11pm-01 (2025).  
3) F.K. Lotgering, J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 113, (1959).

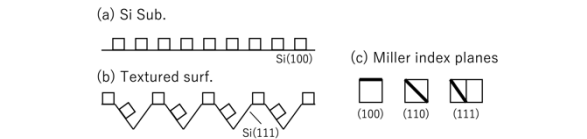


Fig. 1. Schematic diagram of anisotropic etching surface and Miller index planes.

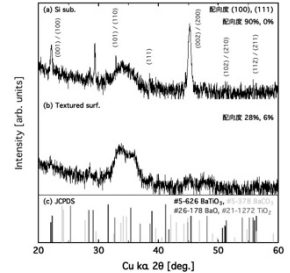


Fig. 2. XRD patterns of BT adsorption layer.

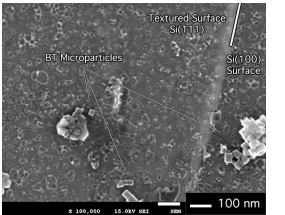


Fig. 3. SEM images of BT adsorption layer.

# 低温度係数高誘電体に向けた $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜への Sc, La 共添加 Co-doping of Sc and La into $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ thin films for high dielectric constant with low temperature coefficient

名大工<sup>1</sup>, JFCC<sup>2</sup>, Penn State Univ.<sup>3</sup>, 阪公大工<sup>4</sup>, 科学大 MDX<sup>5</sup> ○(M2) 名田 遥香<sup>1</sup>, 横手 俊哉<sup>1</sup>,  
近藤 真矢<sup>1</sup>, 田口 綾子<sup>2</sup>, 設楽 一希<sup>2</sup>, 森分 博紀<sup>2,5</sup>, Reilly Knox<sup>3</sup>, Sengsavang Aphayvong<sup>4</sup>,  
吉村 武<sup>4</sup>, Darren C. Pagan<sup>3</sup>, Susan Trolier-McKinstry<sup>3</sup>, 山田 智明<sup>1,5</sup>  
Nagoya Univ.<sup>1</sup>, JFCC<sup>2</sup>, Penn State Univ.<sup>3</sup>, Osaka Metro.Univ.<sup>4</sup>, Science Tokyo. MDX<sup>5</sup> ○(M2) Haruka  
Nada<sup>1</sup>, Shunya Yokote<sup>1</sup>, Shinya Kondo<sup>1</sup>, Ayako Taguchi<sup>2</sup>, Kazuki Shitara<sup>2</sup>, Hiroki Moriwake<sup>2,5</sup>,  
Reilly Knox<sup>3</sup>, Sengsavang Aphayvong<sup>4</sup>, Takeshi Yoshimura<sup>4</sup>, Darren C. Pagan<sup>3</sup>, Susan Trolier-  
McKinstry<sup>3</sup>, Tomoaki Yamada<sup>1,5</sup>

E-mail: yamada.tomoaki.h5@f.mail.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には、大容量でありながら広い温度領域での高い安定性が求められる。我々はこれまで  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (YTO) や  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  などの常誘電体パイロクロア酸化物  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  の A サイトを、半径の小さなイオンで置換することで双極子を導入し、誘電率の向上を試みてきた。しかし置換元素の濃度の増加に伴い格子定数が減少し、双極子モーメントが減少することが課題であった。そこで本研究では YTO について、Y の一部をイオン半径の小さな Sc で置換するだけでなく、大きな La で共置換することによって 格子定数を保ちながら双極子を導入することを目的とした。

薄膜の作製にはパルスレーザー堆積法、構造評価には X 線回折法 (XRD)、誘電率評価には LCR メータを用いた。第一原理計算には密度汎関数理論に基づく PAW 法 (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。

第一原理計算の結果、Sc 添加 YTO に La を添加した場合、格子定数が増加するだけでなく、酸素に対する Sc の変位も大きくなり、双極子モーメントの減少が抑制できることが明らかとなった。また、Sc が取り得る複数の安定サイト間のエネルギー障壁も 0.1 eV 以下であることが分かった。図 1 に Sc と La を共添加した  $(\text{La}_x\text{Sc}_{0.2}\text{Y}_{0.8-x})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜の (111) ピーク周りの XRD 結果を示す。La の増加に伴いパイロクロア構造を保ったまま格子定数が増加し、計算結果と定性的に一致した。また図 2 に  $(\text{Sc}_{0.2}\text{Y}_{0.8})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  と  $(\text{La}_{0.1}\text{Sc}_{0.2}\text{Y}_{0.7})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜の誘電特性の温度依存性を示す。YTO 薄膜ではみられなかった誘電緩和が、 $(\text{Sc}_{0.2}\text{Y}_{0.8})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜では 50 K 付近でみられ、Sc の添加により増加した誘電率は、Sc によって導入された双極子モーメントに起因すると考えられる。また、 $(\text{La}_{0.1}\text{Sc}_{0.2}\text{Y}_{0.8})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜でも同様の緩和が観測され、La の共添加によって誘電率が向上する傾向を示すことが分かった。

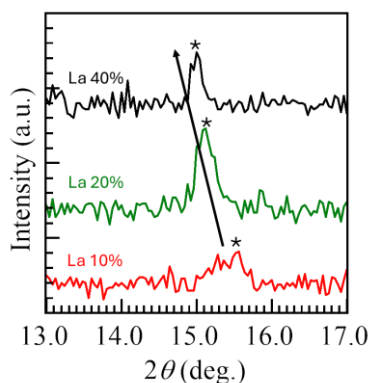


Fig.1. XRD  $2\theta/\omega$  scans of the  $(\text{La}_x\text{Sc}_{0.2}\text{Y}_{0.8-x})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  films.

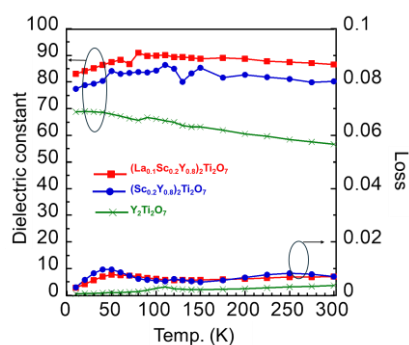


Fig.2. Temperature dependence of the dielectric constant and loss in YTO-based thin films (100kHz).

謝辞 本研究は JST-ASPIRE (JPMJAP2312) の支援を受けて実施されました。



(Rb,K)NbO<sub>3</sub> 固溶体薄膜の電気特性Electrical properties of (Rb,K)NbO<sub>3</sub> solid-solution thin films

Science Tokyo<sup>1</sup>, JFCC<sup>2</sup>, 防衛大<sup>3</sup> ○増田 歩<sup>1,2</sup>, 田口 祐也<sup>1</sup>, 増田 達也<sup>2</sup>, 濱寄 容丞<sup>3</sup>,  
江原 祥隆<sup>3</sup>, 森分 博紀<sup>1,2</sup>, 小林 能直<sup>1</sup>, 安井 伸太郎<sup>1</sup>

Science Tokyo<sup>1</sup>, JFCC<sup>2</sup>, NDA<sup>3</sup> ○Ayumu Masuda<sup>1,2</sup>, Yuya Taguchi<sup>1</sup>, Tatsuya Masuda<sup>2</sup>,  
Yosuke Hamasaki<sup>3</sup>, Yoshitaka Ehara<sup>3</sup>, Hiroki Moriwake<sup>1,2</sup>, Yoshinao Kobayashi<sup>1</sup>, Shintaro Yasui<sup>1</sup>  
E-mail: masuda.a.ah@m.titech.ac.jp

【緒言】ペロブスカイト型 RbNbO<sub>3</sub> は BaTiO<sub>3</sub> と非常に類似したフォノンバンド構造を有していることから、BaTiO<sub>3</sub> と同様の強誘電性、巨大誘電率が期待され、高压合成実験により強誘電体相転移が 680 K 付近に存在することが確認<sup>1</sup>されたことから、第二の BaTiO<sub>3</sub> 材料として期待されている。この RbNbO<sub>3</sub> は高压相材料であるため物性評価に一段と努力が必要になる。本研究では、高压相の常圧安定化に実績のあるエピタキシャル薄膜<sup>2</sup>に着目した。類似組成の KNbO<sub>3</sub> を母材料として固溶体薄膜(Rb,K)NbO<sub>3</sub> を成膜し、Rb 固溶による結晶構造および誘電特性への影響について調査を行った。

【実験方法】熱処理による蒸発を考慮し、Rb および K を適切に過剰仕込みとした MOD 溶液を用いて調整した前駆体溶液を(100)SrTiO<sub>3</sub> および(100)Nb:SrTiO<sub>3</sub> 単結晶基板にスピコートした後、RTA を用いて大気下で熱処理することで(Rb<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>)NbO<sub>3</sub> 薄膜を得た。作製した薄膜は XRD および WDS により結晶構造および組成を評価し、Pt 上部電極を作製したキャパシタ構造にて誘電特性を評価した。

【実験結果】Fig.1 に、各種 K/Nb 組成の MOD 溶液を用いて成膜し、750°C で熱処理した KNbO<sub>3</sub> 薄膜の XRD 結果を示す。すべての薄膜で(001)配向した KNbO<sub>3</sub> 薄膜が確認されたが、K/Nb=1.0 仕込みの場合には異相が確認され、K/Nb=1.3 以上ではペロブスカイト型構造単相であった。この結果より熱処理中の K 揮発が原因で過剰 K 仕込みが必要であることが理解できる。当日は(Rb,K)NbO<sub>3</sub> 固溶体薄膜について報告する予定である。

【謝辞】本研究の一部は防衛装備庁安全保障技術研究推進制度(Grant Number JPJ004596)の支援に基づき実施された。

## 【参考文献】

1. A. Yamamoto *et al.*, Dalton Trans., **53**, 7044 (2024).
2. Y. K. Kim *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **45**, L36 (2006).

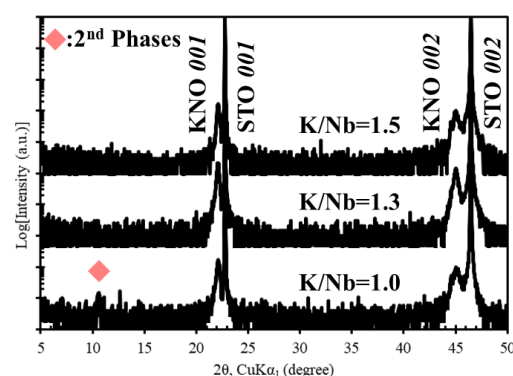


Fig.1 XRD patterns of KNbO<sub>3</sub> thin films prepared on (100)SrTiO<sub>3</sub> substrates as a function of K content in MOD solution.



## Si 基板上への BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> 薄膜の作製とその電気特性評価

### Fabrication and Electrical Characterization of BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> Thin Films on Si Substrates

阪公大工<sup>1</sup> °足田友志<sup>1</sup>, 藤村 紀文<sup>1</sup>, 吉村 武<sup>1</sup>

Osaka metropolitan Univ.<sup>1</sup>, °Yuji Ashida<sup>1</sup>, Norifumi Fujimura<sup>1</sup>, Takeshi Yoshimura<sup>1</sup>

E-mail: sr25712y@st.omu.ac.jp

【はじめに】近年、BaTiO<sub>3</sub>(BT)と BiFeO<sub>3</sub>(BF)の固溶体である(1-x)BF-xBT 系材料への注目が高まっている。リラクサー特性を示す組成域( $x \approx 0.7$ )では、152 J/cm<sup>3</sup>ほどの大きなエネルギー密度が報告されており、エネルギー貯蔵材料としての有望性が示されている[1]。また、 $x \approx 0.25 \sim 0.4$  の領域にモルフォトロピック相境界(MPB)が存在することが知られており、ここでは、0.48%もの大きな圧電ひずみや、 $P_{max} = 97.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の最大分極などが報告されている[2]。しかしながら、多くの研究はバルクセラミックスで行われており、エピタキシャル薄膜の報告としては、SrTiO<sub>3</sub>基板上へエピタキシャル成長させた BF-BT 薄膜を用いて、MPB 付近での圧電特性の調べた例はあるが、Si 上ではほとんどない[2]。そこで本研究では、2 軸コンビナトリアルスパッタ法を用いて Si 基板上に BF-BT 薄膜をエピタキシャル成長させ、その電気特性を調べた。

【実験方法と結果】本研究では、BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の製膜方法[3]をもとに、(001)Si ウェハ上に Bi<sub>1.1</sub>FeO<sub>3</sub>、Bi<sub>1.3</sub>FeMnO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub> の3つのターゲットを用いて、BF-BT 薄膜のコンビナトリアル製膜を行った。BFO と BTO の製膜レートから、組成比はおよそ  $x \approx 0.1 \sim 0.5$  の範囲で変化していると推定される。Fig.1 にウェハ上の25点における2θ-ω スキャンの結果を示す。横軸方向に BTO の組成傾斜、縦軸方向に Mn の組成傾斜がついている。すべての領域で、BF-BT が Si 基板から cube-on-cube の関係でエピタキシャル成長することが確認できた。また、BTO の製膜量の減少に伴って、BF-BT のピーク位置が 44.7° から 43.7° へと変化し、面外格子定数が 4.05Å から 4.14Å まで変化している。よって、BTO の減少によって菱面体晶から正方晶への変相が起こっていることが考えられる。発表にて電気特性や圧電応答について詳細に報告する。

【謝辞】本研究は、科研費・基盤 B(25K01290)の支援を受けて行われた。

#### 【参考文献】

- [1]Pan, H et al, Science 2021, 374, 100-104.
- [2]Yu-Qing Hu et al, ACS Appl. Mater. Interfaces 2022, 14, 36825-36833
- [3] S. Aphayvong et al, Jpn. J. Appl. Phys. 63 09SP06 (2025)

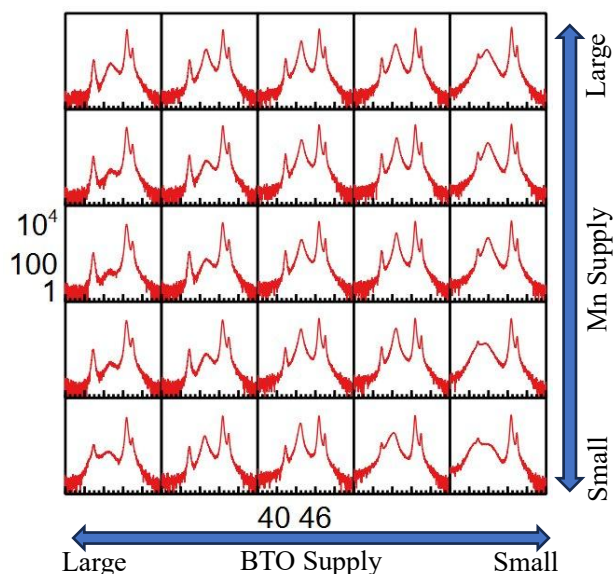


Fig. 1 2θ-ω scan results of the BF-BT film at 25 points

Fig. 1 2θ-ω scan results of the BF-BT film at 25 points. The horizontal axis represents BTO supply (from Large to Small) with markers at 40 and 46. The vertical axis represents Mn supply (from Small to Large). Each plot shows intensity versus 2θ, with peaks shifting from 44.7° to 43.7° as BTO supply decreases.

ミスト CVD 法による銀薄膜の成膜と EDA の濃度が  
プラズモン共鳴に与える影響

Fabrication of Silver (Ag) Thin Films by Mist CVD and effect of EDA concentration  
on plasmon resonance

高知工大 シスエ<sup>1</sup>、総研<sup>2</sup> O(M1) 水本 圭<sup>1</sup>, (M2) 岡田 達樹<sup>1</sup>, (M1) 大橋 亮介<sup>1</sup>,  
(P) Htet Su Wai<sup>1</sup>, (P) Mondal Abhay Kumar<sup>1</sup>, 川原村 敏幸<sup>1,2</sup>  
School of Sys. Eng.<sup>1</sup>, Res. Inst.<sup>2</sup>, Kochi Univ. of Tech.  
○Kei Mizumoto<sup>1</sup>, Tatsuki Okada<sup>1</sup>, Ryosuke Ohashi<sup>1</sup>,  
Htet Su Wai<sup>1</sup>, Mondal Abhay Kumar<sup>1</sup>, and Toshiyuki Kawaharamura<sup>1,2</sup>  
E-mail: 295037a@gs.kochi-tech.ac.jp, kawaharamura.toshiyuki@kochi-tech.ac.jp

溶液系非真空機能膜作製手法のミスト化学気相成長(CVD)法は主に、金属酸化物薄膜を対象として発展してきた[1]。一方、我々の研究室では、銅[2]、ニッケル、パラジウム[3]などの金属薄膜の成膜に関する研究も行っており、ミスト CVD 法が、金属薄膜の成膜手法としても非常に有望であることを実証してきた。本研究では、電極、反射膜、センサー、メッキなど様々な場面での活用が期待されている銀(Ag)に着目することとした。ミスト CVD 法による金属薄膜の成膜メカニズムはいまだ不明な点が多く、銀薄膜の作製に関する過去の研究[4]では成膜に成功したものの、その再現性に課題が見られた。特に、銀色の連続膜になっている時と、局在表面プラズモン共鳴が見られる島状の粒子の集合体のような非連続膜時があり、それぞれの成膜条件が不明瞭であった。前回の応用物理学会[5]では、再現が取れない理由の一端について報告した。今回は成膜条件を操作することで、島状粒子サイズや局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を制御することが出来ないか調査することとした。

【実験方法】実験条件を Table.1 に示す。ミスト CVD 法で Ag 薄膜を作製するにあたり、前駆体として酢酸銀(I)、溶媒としてメタノール(MeOH)、還元剤として EDA を使用した。本研究では、EDA の濃度が Ag 薄膜の成長および物性に及ぼす影響を明らかにするため、MeOH に対する EDA 濃度を 0.5 ~2.5 %の範囲で変化させた 4 種の原料溶液を作製した。成膜温度は 300~450 ℃ の範囲とし、成膜時間を 30 min とした。成膜に用いた基板は石英基板で、成膜に際して通常の有機洗浄を行った。装置はファインチャネル(FC)式反応炉を用いた。作製したサンプルは、X 線回折(XRD)、走査電子顕微鏡(SEM)、分光光度計を用いて結晶構造、表面、断面形状、および、LSPR 吸収による光吸収特性を評価した。

【結果および考察】XRD 測定結果より本実験条件で作製したすべての薄膜は Ag のみが成長していることが確認された。加えて、裏面が透けて見えており、膜厚が薄いと考えられる。EDA を 0.5 %添加して作製したサンプルの外観は白色や灰色であった。一方、EDA を 1.0 %以上添加し成膜温度を 450 ℃に設定して作製したサンプルでは、透明で観察角度によって紫色や黄色に見える薄膜を得られた。SEM 測定の結果から、EDA を 1.0 %以上添加したサンプルの結晶粒径が極端に小さくなっており、島状の粒子が集合している様な非連続膜が形成されていることが確認された

(Fig.1)。これらの結果より、EDA 濃度が 1.0 %以上かつ成膜温度が 450 ℃の条件で、島状の粒子が集合している様な微細な銀ナノ構造が形成され、局在表面プラズモン共鳴が発現している可能性が高いと考えられる。発表当日には、これらの実験に関して詳細を報告する。

- [1] T. Kawaharamura, JJAP 53 (2014) 05FF08, [2] 中曽根義晃, 高知工科大学学士論文 (2016)  
[3] 福江雅, 高知工科大学修士論文 (2022), [4] 山沖駿友, 高知工科大学修士論文 (2018)  
[5] 水本 圭 他, 第 72 回応用物理学会学術講演, (2025) 15p-P12-29

Table.1 Experiment condition

|                            |   |                                                    |
|----------------------------|---|----------------------------------------------------|
| Solute                     | : | Ag(ac)                                             |
| Solvent                    | : | MeOH+EDA<br>(99.5:0.5), (99:1), (98:2), (97.5:2.5) |
| Concentration              | : | 20 mM                                              |
| Growth Temperature         | : | 300~450 ℃                                          |
| Growth Time                | : | 30 min                                             |
| Carrier Gas / Dilution Gas | : | 2.5 / 4.5 L/min , N <sub>2</sub>                   |
| Substrate                  | : | Quartz                                             |

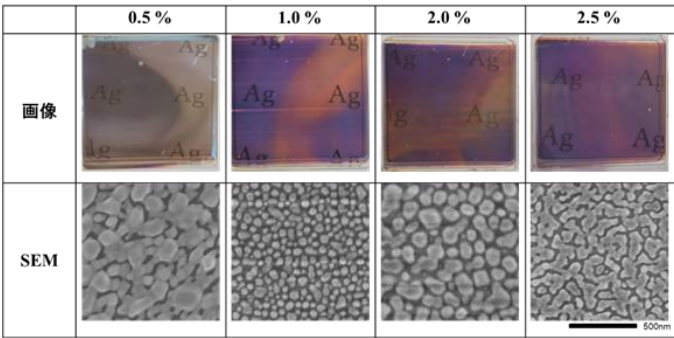


Fig.1 Photo & SEM images of Ag thin films grown by mist CVD with different EDA concentrations

|                                                                              |
|------------------------------------------------------------------------------|
| 6 Thin Films and Surfaces   Oral presentation : 6.1 Ferroelectric thin films |
|------------------------------------------------------------------------------|

## [9p-N201-1~14] 6.1 Ferroelectric thin films

[9p-N201-1]

Growth and Characterization of Titanite-type  $\text{Ca}(\text{Ti,Zr})\text{O}_5$  Thin Films

○Satoshi Kurahashi<sup>1</sup>, Kajihara Hikaru<sup>1</sup>, Yang Weirong<sup>1</sup>, Taniguchi Hiroki<sup>2</sup>, Kuwano Tarou<sup>1</sup>, Kobayashi Yoshinao<sup>1</sup>, Yasui Shintarou<sup>1</sup> (1.Science Tokyo, 2.Nagoya Univ.)

[9p-N201-2]

Fabrication of  $\text{SnS}/\text{SnSe}$  artificial superlattices and their characterization of polarization state

○(M1C)Junpei Mochizuki<sup>1</sup>, Masaki Okumura<sup>1</sup>, Yoshihiko Ogasawara<sup>2</sup>, Hiroko Yokota<sup>2</sup>, Shinya Kondo<sup>1</sup>, Tomoaki Yamada<sup>1,3</sup> (1.Nagoya Univ., 2.Science Tokyo, 3.Science Tokyo MDX)

[9p-N201-3]

Origin of Non-switchable Polarization in Ferroelectric Thin Films

○Jun Usami<sup>1</sup>, Yuki Okamoto<sup>1</sup>, Hisashi Inoue<sup>1</sup>, Takeshi Kobayashi<sup>1</sup>, Hiroyuki Yamada<sup>1</sup> (1.AIST)

[9p-N201-4]

Asymmetric Effect on Pyroelectric Hysteresis Curve of  $\text{LiTaO}_3$  Single Crystal

○Jun Usami<sup>1</sup>, Yoshiomi Hiranaga<sup>2</sup>, Hiroyuki Yamada<sup>1</sup> (1.AIST, 2.Tohoku Univ.)

[9p-N201-5]

Ferroelectric Characterization through C-V Measurements with Nanoelectrodes

○Yoshiomi Hiranaga<sup>1</sup>, Yasuo Cho<sup>2</sup> (1.Tohoku Univ. RIEC, 2.Tohoku Univ. NICHe)

[9p-N201-6]

Geometric consideration and EKAI model regarding relationship between  $P_s$ -direction and  $E_c$ 

○Shigeki Sakai<sup>1,2</sup>, Mitsue Takahashi<sup>1</sup> (1.AIST, 2.Kyutech)

[9p-N201-7]

Memristive change in refractive index of (111)-oriented epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$  thin film by application of pulse voltage

○(M1C)Natsuki Takahashi<sup>1</sup>, Toshiya Murai<sup>2</sup>, Rai Kou<sup>2</sup>, Shinya Kondo<sup>1</sup>, Tomoaki Yamada<sup>1</sup> (1.Nagoya Univ., 2.AIST)

[9p-N201-8]

Electro-optic memristive response mediated by ferroelastic domain

○He Hao<sup>1</sup>, Shinya Kondo<sup>1</sup>, Xueyou Yuan<sup>1</sup>, Tomoaki Yamada<sup>1</sup> (1.Nagoya Univ.)

[9p-N201-9]

Enhancement of electro-optic response by strain engineering for  $c$ -axis oriented  $\text{BaTiO}_3$  films

○(M1)Hinata Sawaki<sup>1</sup>, Shinya Kondo<sup>1</sup>, Tomoaki Yamada<sup>1,2</sup> (1.Nagoya Univ., 2.Science Inst. MDX)

[9p-N201-10]

Domain Structure Characterization of High-Quality  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  Nanodot by HSQ Mask

○(M2)Hajime Nakayama<sup>1</sup>, Kota Yoshikawa<sup>1</sup>, Koomok Lee<sup>1</sup>, Kuniyuki Kakushima<sup>2</sup>, Takuya Hoshii<sup>2</sup>, Satoru Kaneko<sup>3</sup>, Manabu Yasui<sup>3</sup>, Masahito Kurouchi<sup>3</sup>, Hajime Hojo<sup>4</sup>, Kei Shigematsu<sup>1,3</sup>, Masaki Azuma<sup>1,3</sup> (1.IIR, Science Tokyo, 2.School of Eng., Science Tokyo, 3.KISTEC, 4.Kyusyu Univ.)

[9p-N201-11]

Topological Domain Control in  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  Thin Films Using a Ring Electrode

○Kei Maeda<sup>1</sup>, Koomok Lee<sup>1</sup>, Ibuki Matsuura<sup>1</sup>, Hajime Nakayama<sup>1</sup>, Kei Shigematsu<sup>1,2</sup>, Masaki Azuma<sup>1,2</sup> (1.MSL Science Tokyo, 2.KISTEC)

---

[9p-N201-12]

Wireless power transfer by magnetic field responsive MEMS vibrators using lead-free piezoelectric films II

○Kira Fujihara<sup>1</sup>, Sengsavang Aphayvong<sup>1</sup>, Meika Takagi<sup>1</sup>, Shuichi Murakami<sup>2</sup>, Hidemasa Yamane<sup>2</sup>, Sena Yamamoto<sup>3</sup>, Mario Kiuchi<sup>3</sup>, Norifumi Fujimura<sup>1</sup>, Takeshi Yoshimura<sup>1</sup> (1.Osaka Metro. Univ., 2.ORIST., 3.Sumitomo Precision Products Co., Ltd)

---

[9p-N201-13]

Improvement of  $k_t^2$  of  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$  epitaxial thin films by applying DC bias

○(M2)Chuangsheng Zhang<sup>1,2</sup>, Hiroki Uchida<sup>1,2</sup>, Yohkoh Shimano<sup>1,2</sup>, Takahiko Yanagitani<sup>1,2</sup> (1.Waseda Univ., 2.ZAIKEN)

---

[9p-N201-14]

First Trial of Shingled Dielectric Recording

○Yasuo Cho<sup>1</sup>, Yoshiomi Hiranaga<sup>2</sup> (1.Tohoku Univ. NICHe, 2.Tohoku Univ. RIEC)

---

チタン石型  $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{SiO}_5$  薄膜の作製と評価Growth and Characterization of Titanite-type  $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_5$  Thin FilmsScience Tokyo<sup>1</sup>, 名大<sup>2</sup>○(M2)倉橋 哲史<sup>1</sup>, (M2)梶原 輝<sup>1</sup>, (D)Yang Weirong<sup>1</sup>, 桑野 太郎<sup>1</sup>, 谷口 博基<sup>2</sup>, 小林 能直<sup>1</sup>,  
安井伸太郎<sup>1</sup>Science Tokyo.<sup>1</sup>, Nagoya Univ.<sup>2</sup>○S. Kurahashi<sup>1</sup>, H. Kajihara<sup>1</sup>, W. Yang<sup>1</sup>, T. Kuwano<sup>1</sup>, H. Taniguchi<sup>2</sup>, Y. Kobayashi<sup>1</sup>, S. Yasui<sup>1</sup>E-mail: [kurahashi.s.1533@m.isct.ac.jp](mailto:kurahashi.s.1533@m.isct.ac.jp)

【はじめに】反強誘電体は特異なヒステリシス曲線からエネルギー貯蔵セラミックコンデンサ材料として注目されている。しかし、反強誘電性を示す材料は  $\text{PbZrO}_3$  等が知られているがあまり選択肢は多くない。近年、チタン石( $\text{CaTiSiO}_5$ )型材料は鉛を含まない反強誘電体材料であり、様々な元素を置換した例が報告されている<sup>[1-2]</sup>。 $\text{CaTiSiO}_5$  は、 $\text{TiO}_6$  八面体が  $a$  軸方向に連結した鎖状構造を取り、各 Ti サイトの変位が反強誘電性の起源となっている。しかし、これまで  $\text{CaTiSiO}_5$  系はバルクでの誘電特性のみ報告されており、薄膜での作製例は非常に少ない。昨年、我々のグループはチタン石の薄膜化に成功した。そこで、本研究では Zr 置換  $\text{CaTiSiO}_5$  薄膜を作製し、その誘電特性の変化について議論する。

【実験方法】PLD 法により (111)Pt/ $\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上に  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{SiO}_5$  薄膜( $x = 0, 0.5, 0.1, 0.2$ )を作製した。炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )、酸化シリコン( $\text{SiO}_2$ )の粉末を用いて固相法によりターゲットを作製した。結晶相を X 線回折装置(XRD, Bruker D2 Phaser)により同定した。膜厚および膜組成は走査型電子顕微鏡+エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置(SEM-EDX, JEOL JCM-7000)を用いて測定した。誘電率と誘電損失はインピーダンスアナライザ(Agilent, 4194A)を用いて 0.1 Vpp の交流測定電圧発振で 100 Hz から 10 MHz まで測定した。また、強誘電特性測定装置(東陽テクニカ, FCE Fast)を用いて室温にて 50 kHz におけるヒステリシス測定を行った。

【結果と考察】Figure 1(a)に作製した薄膜の XRD を示す。チタン石  $011, 033$  のピークは Zr 置換量の増加に従って低角側にシフトしていることが確認され、これはイオン半径の増大に起因する。また、Figure 1(b)は作製した薄膜の誘電率の周波数依存性を示すが、 $x = 0.05$  において  $\epsilon_r$  は 100 程度に増加し、誘電損失は  $\tan \delta < 0.05$  と低い誘電損失を示した。これらの結果は、既存研究でバルクで作製した  $\text{CaTiSiO}_5$  の  $\epsilon_r$  と比較しても 2 倍以上の値となった<sup>[2]</sup>。当日は強誘電性を含めた物性について報告する予定である。

【参考文献】[1] T. Uohashi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **124**, 182901, (2024) [2] J. Kimura *et al.*, Appl. Phys. Lett. **108**, 062902, (2016).

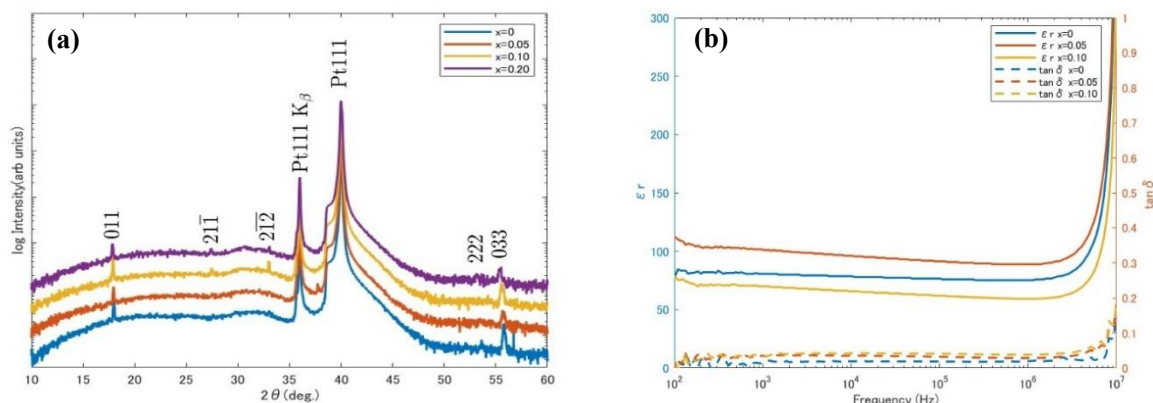


Figure 1 (a)X-ray diffraction  $\theta$ - $2\theta$  patterns ( $2\theta = 10 - 60^\circ$ ) measured at room temperature for different  $\text{Ca}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{SiO}_5$  films. (b)Frequency dependence of relative dielectric constant( $\epsilon_r$ ) and dielectric loss( $\tan \delta$ ) measured at  $10^2$ - $10^7$  Hz for  $\text{Ca}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{SiO}_5$  films.



# SnS/SnSe人工超格子の創製と分極状態の評価

## Fabrication of SnS/SnSe artificial superlattices and their characterization of polarization state

名大工<sup>1</sup>, 科学大<sup>2</sup>, 科学大MDX<sup>3</sup> ○(M1)望月 順平<sup>1</sup>, 奥村 匡紀<sup>1</sup>,

(M2)小笠原 圭彦<sup>2</sup>, 横田 紘子<sup>2</sup>, 近藤 真矢<sup>1</sup>, 山田 智明<sup>1,3</sup>

Nagoya Univ.<sup>1</sup>, Science Tokyo<sup>2</sup>, Science Tokyo MDX<sup>3</sup>, ○Jumpei Mochizuki<sup>1</sup>, Masaki Okumura<sup>1</sup>,

Yoshihiko Ogasawara<sup>2</sup>, Hiroko Yokota<sup>2</sup>, Shinya Kondo<sup>1</sup>, Tomoaki Yamada<sup>1,3</sup>

E-mail: yamada.tomoaki.h5@f.mail.nagoya-u.ac.jp

### 1. 緒言

SnSは、層数が少数または奇数のときには強い面内強誘電性が現れる<sup>[1]</sup>ことが知られているが、極薄い面内強誘電性材料は電荷量を必要とするデバイスへの応用が困難である。この問題の解決に向け、極薄SnSに発現する強誘電特性を維持したまま膜厚を増加させるために、異なる双極子モーメントの大きさを有するSnSとSnSeを交互に積層した人工超格子を創製するという新たなアプローチを考えた。

SnSとSnSeは同じ構造をもつがその双極子モーメントの大きさは異なるため、数層のSnSとSnSeを交互に積層することで分極の打ち消し合いが起こらなければ、全体として分極が発現する(Fig. 1)。これが実現すれば、将来的な半導体デバイスの高機能化に繋がる可能性がある。したがって、本研究では、SnS/SnSe人工超格子を創製し、その分極状態を評価することを目的とした。

### 2. 実験方法

成膜はパルスレーザー堆積(PLD)法により行った。PLDのターゲットは放電プラズマ焼結法により作製した。作製した試料の表面形状の観察には原子間力顕微鏡(AFM)を用い、結晶構造の評価には、反射高速電子線回折(RHEED)、ならびにX線回折(XRD)の $2\theta/\omega$ スキャン測定およびロックングカーブ測定を用いた。また、試料の中心対称性の有無の評価には第二高調波発生(SHG)分光法を用いた。さらに、構造最適化計算にはVienna Ab initio Simulation Packageを用いた。

### 3. 結果および考察

MgO(100), NaCl(100), SrF<sub>2</sub>(100)の3つの基板上にSnSを成膜して表面形状を比較し、SnS/SnSe人工超格子の成膜に用いる基板を選定した。その結果、SrF<sub>2</sub>(100)上に堆積した試料で最も平滑なエピタキシャル成長が観察されたためこれを選択し、その上に[(SnS)<sub>n</sub>/(SnSe)<sub>n</sub>]<sub>m</sub> ( $n = 0.2, 1, 2, 3, 4, 5$ )を成膜した。作製した[(SnS)<sub>n</sub>/(SnSe)<sub>n</sub>]<sub>m</sub>は、いずれもエピタキシャル成長し、界面および表面が平滑な超格子が作製されたことが分かった(Fig. 2)。また、SnS/SnSe人工超格子に加えて、SrF<sub>2</sub>(100)基板、同基板上のSnSおよびSnSe単層膜をSHG分光法で評価した結果、作製したすべての人工超格子において、SrF<sub>2</sub>(100)基板やSnS、SnSe単層膜と比較して大きなSHG強度が得られた(Fig. 3)。これは作製した人工超格子が非中心対称性をもつことを示しており、これらの試料が強誘電性を示す可能性があることが明らかになった。

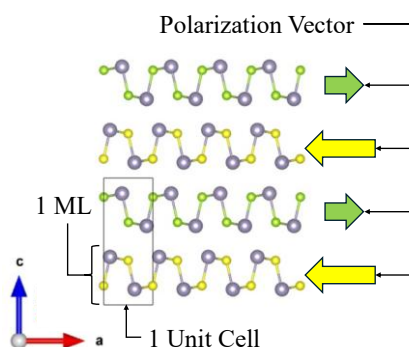


Fig. 1. Schematic diagram of SnS/SnSe artificial superlattice. The gray, yellow, and green atoms represent Sn, S, and Se, respectively. The c-axis is parallel to the out-of-plane direction.

### 4. 参考文献

[1] A. I. Lebedev, *J. Appl. Phys.* **124**, 164302 (2018).

### 5. 謝辞

本研究はJST-ASPIRE(JPMJAP2312)の支援を受けて実施されました。

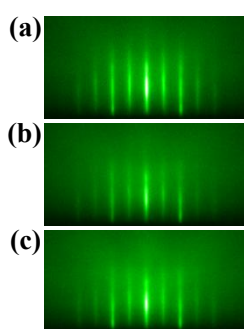


Fig. 2. RHEED patterns of artificial superlattices of [(SnS)<sub>n</sub>/(SnSe)<sub>n</sub>]<sub>m</sub> with (a)  $n = 1$ , (b)  $n = 2$ , and (c)  $n = 3$ .

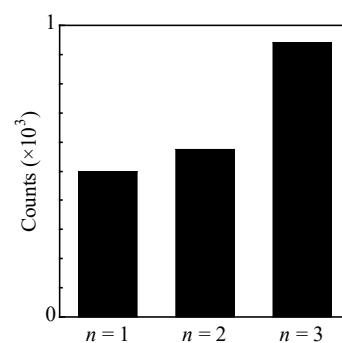


Fig. 3. SHG intensity of artificial superlattices of [(SnS)<sub>n</sub>/(SnSe)<sub>n</sub>]<sub>m</sub> ( $n = 1, 2, \text{ and } 3$ ).

## 強誘電体薄膜における非反転分極の起源

### Origin of Non-switchable Polarization in 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

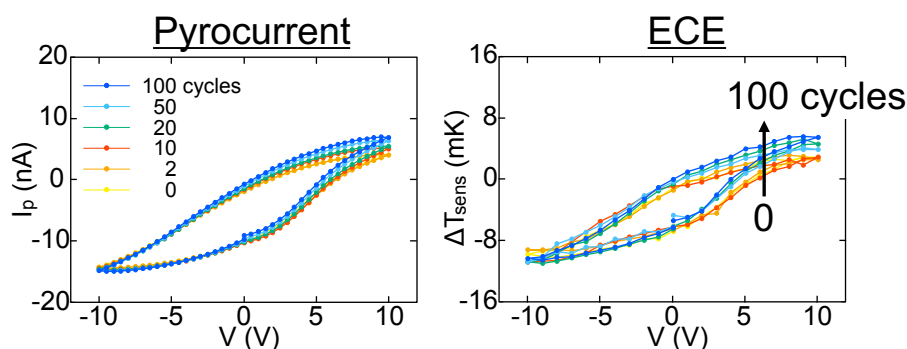
E-mail: j-usami@aist.go.jp

強誘電体薄膜では焦電効果や電気熱量効果（ECE）を利用した赤外線センサ、エネルギーハーベストや冷却といった応用が期待されている。我々は以前、DC ポーリング後の焦電流ヒステリシス測定により、ポーリング電場と分極方向が並行の場合に PEE 特性が大幅に増強されることを報告した[1]。この増強メカニズムとして、強誘電体の分極反転時に反転が生じない、「非反転な分極」の寄与が考えられる。こうした非反転分極はヒステリシスカーブの分極軸に沿ったシフトとして現れ、従来の P-V ループ測定では分極軸方向のシフトを正確に評価できず、起源が未解明であった。

本研究では、局所加熱・温度計測法による焦電流および ECE の直接ヒステリシス測定を  $1\ \mu\text{m}$  厚  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$  薄膜に適用し、電圧軸・応答軸の非対称シフトを観測した（図）。DC オフセットで電圧軸シフトを補正しても焦電軸のオフセットが残存したことから、この非対称性は内部バイアス起因ではなく非反転分極の寄与によることを確認した。また、バイポーラ三角パルス印加により反転可能成分は増大し、非反転成分は減少したことから、ドメインの欠陥ピン止めがパルスによって解除されることを実証した。さらに、パルス後のエージングでは上下両方向への再ピンニングが進行し、スイッチング成分が減衰する一方で非スイッチング成分がほとんど変化しないことを確認した。電圧軸シフト量が非反転／反転分極の比とよく相関する結果が得られ、比反転分極により間接きに電圧軸シフトが発生することが示された。インプリント現象を論じる際に、内部バイアスと非反転分極を慎重に区別すべきことが示唆される。以上の知見は、非反転分極を制御することで焦電・ECE 特性を最適化する材料設計・デバイス開発への道を開くものと期待される。

#### 参考文献

[1] J. Usami et al., Appl. Phys. Lett. 126, 092902 (2025).



図：PZT 試料で bipolar パルス印加数を変えながら測定した、焦電流 ( $I_p$ , 左)、電気熱量効果による温度変化 ( $\Delta T_{\text{sens}}$ , 右) のヒステリシスカーブ。

# 単結晶 $\text{LiTaO}_3$ の焦電ヒステリシスカーブの非対称効果

## Asymmetric Effect on Pyroelectric Hysteresis Curve of $\text{LiTaO}_3$ Single Crystal

産総研<sup>1</sup>, 東北大<sup>2</sup> °宇佐美 潤<sup>1</sup>, 平永 良臣<sup>2</sup>, 山田 浩之<sup>1</sup>

AIST<sup>1</sup>, Tohoku University<sup>2</sup>, °Jun Usami<sup>1</sup>, Yoshiomi Hiranaga<sup>2</sup>, Hiroyuki Yamada<sup>1</sup>

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

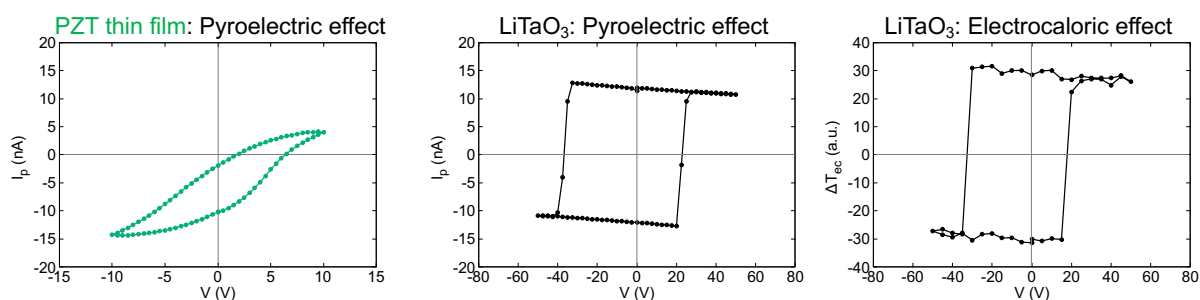
強誘電体が示す焦電効果や電気熱量効果は、センサや冷却技術への応用が期待され、特性向上に向けた研究が活発に取り組まれている。これまで我々は、多結晶の  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PZT) 薄膜に面直方向の DC ポーリングを施すことで、ポーリング方向と平行な焦電応答が反平行方向に比べて顕著に増強されることを確認し[1]、その起源が欠陥などによるドメイン壁ピンニングによって、反転が抑制された分極の存在にあることを明らかにした。しかし、その他の材料、特に上下方向で対称な単結晶試料における同様な非対称効果については明らかになっていない。

本研究で我々は、約  $1\ \mu\text{m}$  厚の  $\text{LiTaO}_3$  単結晶試料を用い、焦電および電気熱量効果の電圧依存ヒステリシスカーブを測定し、分極上下方向の対称性を評価した。 $\text{LiTaO}_3$  では、Li 欠損に起因する欠陥双極子が内部バイアスを生成し、分極-電圧 ( $P$ - $V$ ) ヒステリシスカーブに電圧軸シフトをもたらすと提案されている [2]。変位電流の積分値を算出する  $P$ - $V$  測定では、分極の絶対値が直接得られないのに対し、焦電や電気熱量効果の直接測定では、試料のインプリントにおける電圧軸、分極軸方向の非対称性を明確に切り分けることができる。得られた焦電・電気熱量効果のヒステリシスを図に示す。PZT 薄膜では、電圧、焦電流軸の両軸で非対称性が観測されるが、 $\text{LiTaO}_3$  単結晶試料では、焦電効果および電気熱量効果で明確な電圧軸方向のシフトを示すものの、分極軸方向の強度は上下方向でほぼ対称であった。この結果は、PZT 薄膜におけるドメインピンニング由来の非反転分極寄与とは異なり、 $\text{LiTaO}_3$  では欠陥双極子が内部バイアスを生じさせるのみで、抗電界においてほとんど全ての分極が反転していることを示唆する。

### 参考文献

[1] J. Usami *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 126, 092902 (2025).

[2] S. Kim *et al.*, *J. Appl. Phys.* 90, 2949 (2001).



図： $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PZT) 薄膜の焦電効果（左）、単結晶  $\text{LiTaO}_3$  の焦電効果（中央）および電気熱量効果（右）のヒステリシスカーブ。

## ナノ電極 C-V 測定による強誘電特性評価

### Ferroelectric Characterization through C-V Measurements with Nanoelectrodes

<sup>1</sup>東北大通研, <sup>2</sup>東北大未来科学 ○平永 良臣<sup>1</sup>, 長 康雄<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tohoku Univ. RIEC, <sup>2</sup>Tohoku Univ. NICHe ○Yoshiomi Hiranaga<sup>1</sup>, Yasuo Cho<sup>2</sup>

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

#### 【はじめに】

走査型非線形誘電率顕微鏡 (SNDM) による局所 C-V 測定は、ナノスケールにおける強誘電体のドメインダイナミクスを明らかにする上で有効な手法である。<sup>[1,2]</sup> これまでに、HfO<sub>2</sub>系強誘電体薄膜などにおける分極反転特性の面内ばらつきを高精細に可視化することに成功してきた。一方で、プローブ電極を用いた局所 C-V 測定では、不均一な電界分布下での測定となるため、得られたパラメータがマクロ電極による通常の電気的特性評価の測定値とどのように対応するのかは、必ずしも十分に検証されていない。本研究では、ナノスケールの上部電極を備えた強誘電体キャパシタを用いて、電極ジオメトリの違いが C-V 特性に及ぼす影響を系統的に調査した。さらに、局所 C-V 測定とマクロスケールでの P-E 測定との対応関係について検討を行った。

#### 【実験方法】

化学機械研磨およびイオンビームミリングによって厚さ 68 nm まで薄板化した LiTaO<sub>3</sub> 単結晶に対し、電子線リソグラフィによって直径 100~900 nm の Pt 電極アレイを形成し、ナノキャパシタ構造を作製した。電極アレイの表面形状を Fig. 1 に示す。これらの電極に対して SNDM の導電性プローブを接触させ、C-V カーブを測定した。

#### 【実験結果】

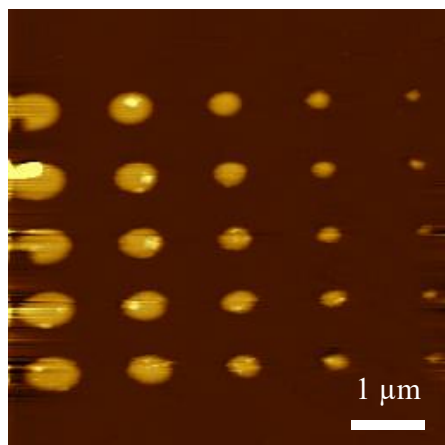
Fig. 2 に、直径 119 nm, 321 nm, 412 nm の電極における代表的な C-V カーブを示す。いずれの場合も、強誘電体に特有のバタフライ型の C-V 特性が観測され、その大きさは電極サイズに依存していた。C-V 曲線に囲まれる面積  $S_a$  を抽出し、電極面積  $A$  に対してプロットしたところ、両者は良好な比例関係を示した。さらに、 $S_a/A$  の値は、既報の強誘電体材料における可逆分極変化のオーダーと一致しており、 $S_a$  が分極反転に伴う電荷変化を反映している可能性が示唆された。一方、正負方向電圧掃引時のピーク位置  $V_f$ ,  $V_r$  は電極サイズに依存せず、ほぼ一定であった。これらを強誘電体層厚  $d$  で除した値  $V_f/d$ ,  $V_r/d$  は、マクロ P-E 測定で得られた抗電界の値とおおむね一致した。

以上より、局所 C-V 測定は、マクロスケール測定で得られる特性値と整合性を示しつつ、ナノスケールにおける分極反転挙動の詳細な評価に有効であることが確認された。

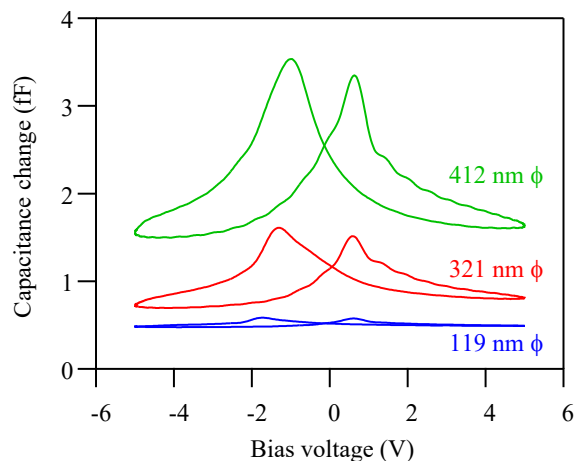
【謝辞】本研究の一部は科学研究費補助金 (JP24K01338) の助成のもとに行われた。

[1] Y. Hiranaga et al., J. Appl. Phys. **128**, 244105 (2020).

[2] Y. Hiranaga et al., ACS Appl. Nano Mater. **7**, 8525 (2024).



**Fig. 1** Topography image of nanoelectrode array formed on LiTaO<sub>3</sub> single crystal.



**Fig. 2** Representative C-V curves acquired with LiTaO<sub>3</sub> nano-capacitors.



# 自発分極方位と抗電界の関係についての幾何学的考察と EKAI モデル

Geometric consideration and EKAI model regarding relationship between  $P_s$ -direction and  $E_c$

産総研<sup>1</sup>, 九工大<sup>2</sup> °酒井 滋樹<sup>1,2</sup>, 高橋 光恵<sup>1</sup>

AIST<sup>1</sup>, Kyutech<sup>2</sup>, °Shigeki Sakai<sup>1,2</sup>, Mitsue Takahashi<sup>1</sup>

E-mail: shigeki.sakai@aist.go.jp

1. はじめに 金属/強誘電体/金属 (MFM) キャパシタは  $Q$ - $E_z$  ヒステリシス曲線を描く。ここで、 $Q$  は金属に誘起される電荷、 $E_z$  は印加電界である。 $z$  は  $xyz$  座標の  $z$  方向成分を表す。平行平板 MFM の薄膜法線方向が  $z$  軸に平行とする。 $Q=0$  における  $E_z$  値である  $E_c$  が抗電界である。 $E_c$  近傍の  $E_z$  の僅かな増加で  $Q$  すなわち電気分極が急激に増加するので、 $E_c$  は分極反転のスイッチ電界  $E_{swz}$  と見なすこともできよう。筆者が提案している EKAI (Extended Kolmogorov-Avrami-Ishibashi, EKAI) モデル[1]は、電界の自由な変動に応じた電気分極の応答を計算するので、計算した  $Q$ - $E_z$  特性から  $E_c$  と  $E_{swz}$  が得られる。結晶粒の分極の方向と薄膜法線の角度  $\theta$  は重要なパラメータである[1,2]。

本稿では、まず、簡単な幾何学的考察から  $E_c$  と  $E_{swz}$  の角度  $\theta$  依存性を導く。次にその結果を EKAI モデルによるシミュレーションの結果と比較し、幾何学的考察の妥当性を調べる。

## 2. 幾何学的考察によるスイッチ電界と抗電界

印加電界  $E_z$  は自発分極  $P_s$  に平行な成分  $E_z \cos \theta$  と垂直成分に分解されるが、単純な第 1 次近似としては分極反転には  $E_z \cos \theta$  だけが効くとしてよいだろう (図 1)。スイッチに必要な自発分極方向の電界は角度に依らず固有と考えてよく、スイッチを実現させる  $z$  方向の電界  $E_{swz}$  は  $\theta$  の関数として、

$$E_{swz}(\theta) = E_{swz}(0)/\cos \theta \quad (1)$$

となる。すなわち  $E_{swz}$  に関しては常に  $1/\cos \theta$  則が成り立つ。

強誘電体薄膜中では、強誘電体スイッチ成分  $P_{fswz}$  と常誘電応答の成分によって電気変位  $D_z$  は次式で表わせる。

$$D_z = \epsilon_0 \epsilon_{fdi} E_z + P_{fswz} \quad (2)$$

平行平板 MFM キャパシタでは  $D_z=Q$  である。 $Q$ - $E_z$  と  $P_{fswz}$ - $E_z$  のカーブは図 2 (a)(b) のようになるだろう。図 2 (a) は角度  $\theta$  が小さいケース ( $\theta=\theta_1$ )、図 2 (b) は大きいケース ( $\theta=\theta_2$ ) である。 $E_z=0$  の分極 (残留分極  $P_r$ ) は  $P_s \cos \theta$  である。

図 2 (a) では、明らかにスイッチ電界と抗電界が一致する。すなわち、

$$E_c(\theta) = E_{swz}(\theta) = E_c(0)/\cos \theta \quad (3)$$

であり、 $E_c$  は  $1/\cos \theta$  則にのる。図 2 (b) では、常誘

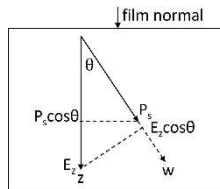
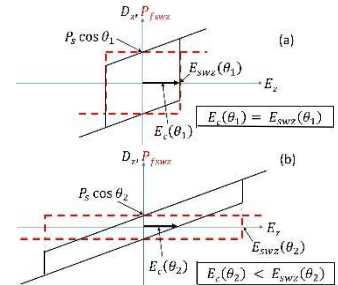


図 1 自発分極の方位と薄膜法線の関係の定義

図 2 幾何学的考察のための  $D_z$ - $E_z$  (実線) 及び  $P_{fswz}$ - $E_z$  (破線) 曲線。  
(a)  $\theta_1 < \theta_{cr}$  の場合  
(b)  $\theta_2 > \theta_{cr}$  の場合



電成分の寄与が大きく、 $D_z$ - $E$  カーブにある  $E_{swz}$  は図の第 1 象限に入ってしまう。 $E_c$  は、直線  $D_z = \epsilon_0 \epsilon_{fdi} E_z - P_s \cos \theta$  と  $D_z=0$  の交点であり、スイッチ電界より小さく、

$$E_c(\theta) = (P_s / \epsilon_0 \epsilon_{fdi}) \cos \theta \quad (4)$$

となる。図 2 (b) の領域では、抗電界は  $\cos \theta$  則に従う。ただし特性は材料の定数  $P_s$  と常誘電率に関わる。ケース 1 と 2 の境界の角度  $\theta_{cr}$  は次式となる。

$$\theta_{cr} = \arccos(\sqrt{\epsilon_0 \epsilon_{fdi} E_c(0) / P_s}) \quad (5)$$

## 3. EKAI モデルシミュレーションと比較

7 種類の  $\theta$  に対して計算した。すでに発表している強誘電体  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (CSBT) のパラメータ[1]を用いた。図 3 (a) が  $Q$ - $E_z$  のヒステリシス曲線であり、 $E_c$  値を図から読み取って図 3 (b) に丸印 (●) としてプロットした。角度の小さい側は式(3)の  $1/\cos \theta$  曲線上にあり、角度の大きい側は、式(4)の  $\cos \theta$  曲線上にある。

## 4. 結言

幾何学的考察で得たスイッチ電界

と抗電界の表式の妥当性を EKAI モデルによる計算で確認した。

公表されている強誘電体エピタキシャル膜でできた MFM の  $Q$ - $E_z$  実験結果との比較は大変有意義であろう。本研究の一部は、産総研と九工大の共同研究「強誘電体ゲートトランジスタの脳型ハードウェアへの適用研究」の中で行われた。

[1] S. Sakai and M. Takahashi, *Materials* 2024, **17**, 1077.

[2] S. Sakai and M. Takahashi, 72nd JSAP Spring Meeting 15p-K503-2.

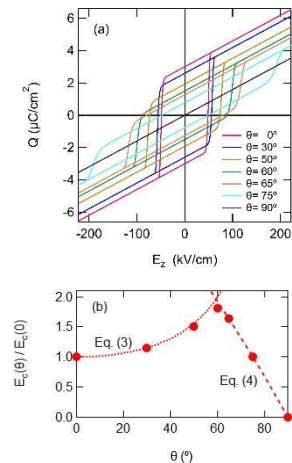


図 3 (a) EKAI モデルによる結果、(b) 幾何学的考察とモデル計算結果の比較



# (111)エピタキシャル Pb(Zr<sub>0.65</sub>Ti<sub>0.35</sub>)O<sub>3</sub> 薄膜の 電圧パルス印加による屈折率のメモリスティブな変化の検証

## Memristive change in refractive index of

### (111)-oriented epitaxial Pb(Zr<sub>0.65</sub>Ti<sub>0.35</sub>)O<sub>3</sub> thin film by application of pulse voltage

名大工<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>, ○<sup>(M1)</sup>高橋 夏輝<sup>1</sup>, 村井 俊哉<sup>2</sup>, 高 磊<sup>2</sup>, 近藤 真矢<sup>1</sup>, 山田 智明<sup>1</sup>

Nagoya Univ.<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>, ○<sup>(M1)</sup>Natsuki Takahashi<sup>1</sup>, Toshiya Murai<sup>2</sup>, Rai Kou<sup>2</sup>, Shinya Kondo<sup>1</sup>, Tomoaki Yamada<sup>1</sup>

E-mail: yamada.tomoaki.h5@f.mail.nagoya-u.ac.jp

#### 1. 緒言

近年の AI 技術の発展に伴い、情報処理にかかる電力消費量が今後 5 年の間に約 2 倍に増えると言われている<sup>[1]</sup>。そのため、高性能な計算能力を持ちながら電力消費を抑えた、記憶素子と演算機が一体となったインメモリコンピューティング(IMC)と呼ばれるハードウェア構成の実現が期待されている。IMC を実現する一つの例として、情報処理の不揮発性を利用したメモリスタと呼ばれるデバイスが提案されている。本研究では、究極の省エネルギーが期待される光信号による情報読み出しを可能とする光メモリスタの開発を目的とする。

菱面体晶の強誘電体 Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> (PZT)は、先行研究で電場印加による段階的な分極値の変化が示され、これは非 180 度強弾性ドメイン間のスイッチングによると議論されている<sup>[2]</sup>。屈折率はドメイン (すなわち分極の方向) に依存するため、このような非 180 度ドメイン構造を利用することで、電場による屈折率の段階的な制御が可能であると予想した。そこで本研究では、菱面体晶の PZT 薄膜を(111)配向の基板上に成膜し、電場印加に対する屈折率の不揮発的な制御を試みた。

#### 2. 実験手法

(LaAlO<sub>3</sub>)<sub>0.3</sub>(SrAl<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.7</sub> (111)基板上にパルスレーザー堆積法により PZT(x=0.65)薄膜を成膜し、薄膜上に電子ビーム蒸着法により Pt 共面電極を作製した。PZT 薄膜の構造評価には、X 線回折及び、反射高速電子線回折を用いた。作製した試料に電場を印加した際の分極値の変化の評価には強誘電体テスタ、屈折率の変化の評価には光干渉計を用いた。

#### 3. 結果及び考察

Fig1\_(a)に試料に印加した電圧プロファイルを示す。大電界による初期化と、小電界の複数回印加による変調の後、ダブルパルス測定により分極値を測定した。Fig.1\_(b)に電圧パルスの大きさと印加回数を変化させながら分極値の変化量を測定した結果を示す。電圧パルスを大きくするにつれて分極値の変化量が大きくなること、印加回数を多くするにつれて分極値の変化量が徐々に大きくなるのが分かり、電圧印加でドメインおよび屈折率を制御できる可能性が示唆された。Fig1\_(c)に電圧パルスの印加回数を変化させながら屈折率変化を測定した結果を示す。分極値の測定と同様に、電圧パルスの印加回数を多くするにつれて、屈折率が徐々に大きくなるのが分かった。またこの屈折率の変化量から計算される光メモリスタのデバイス長は、既存の光変調器と比較して一桁ほど小さく、PZT 薄膜の光メモリスタへの利用可能性が示唆された。

#### 4. 謝辞

本研究は JST-CREST(JPMJCR24R3)の支援を受けて実施されました。

#### 5. 参考文献

[1] Nicola Jones, *Nature*, **561**, 163-166 (2018).

[2] S. Kondo, K. Okamoto, O. Sakata, T. Teranishi, A. Kishimoto, T. Nagasaki, and T. Yamada, *Appl. Phys. Lett.* **126**, 012901 (2025).

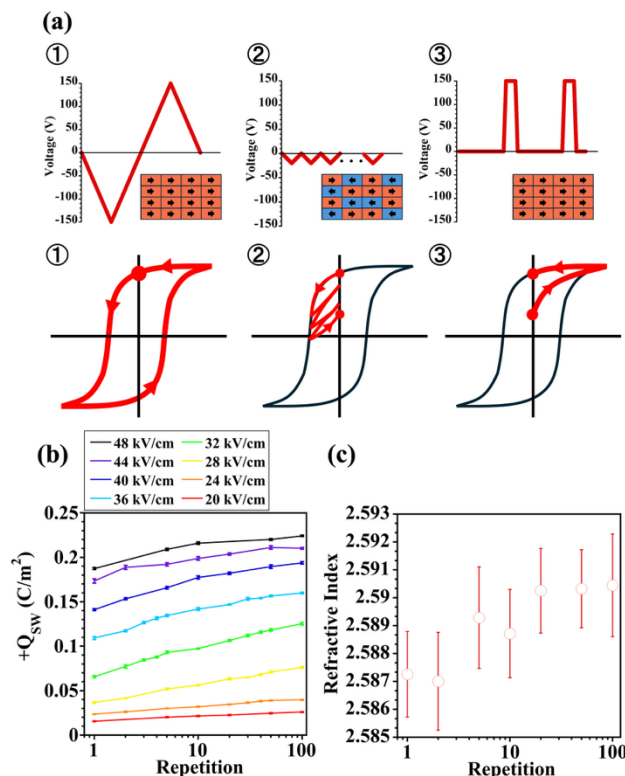


Fig.1 Memristive property change of PZT thin film by varying the number of times and magnitude of an applied electric field. (a) Voltage application profile, (b) Memristive change in polarization value, (c) Memristive change in refractive index

# Pb(Zr<sub>0.65</sub>Ti<sub>0.35</sub>)O<sub>3</sub> 薄膜の強弾性ドメインを用いた電気光学メモrista動作の検証

## Electro-optic memristive response mediated by ferroelastic domain in Pb(Zr<sub>0.65</sub>Ti<sub>0.35</sub>)O<sub>3</sub> thin films

名大工<sup>1</sup>, ○(M2)Hao He<sup>1</sup>, 近藤 真矢<sup>1</sup>, Yuan Xueyou<sup>1</sup> 山田 智明<sup>1</sup>

Nagoya Univ.<sup>1</sup>, ○(M2) Hao He<sup>1</sup>, Shinya Kondo<sup>1</sup>, Xueyou Yuan<sup>1</sup>, Tomoaki Yamada<sup>1</sup>

E-mail: yamada.tomoaki.h5@f.mail.nagoya-u.ac.jp

### 背景と目的

近年、光メモristaは高速かつ省エネルギーな次世代情報処理デバイスとして大きな注目を集めている。特に、強誘電体薄膜に電場を印加することで屈折率を不揮発的に制御できれば、従来の電子メモリに比べて多値記録や低消費電力動作といった優れた特性が期待でき、脳型コンピューティングなどへの応用が期待されている<sup>[1]</sup>。これまでの研究で菱面体晶組成の Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> (PZT) の強弾性ドメインの分率は外部電場によって大きく変化し、電気光学 (EO) 係数に大きな影響を及ぼすことが分かっており、光メモristaへの応用に適している可能性がある<sup>[2]</sup>。ここで、光メモrista動作としては屈折率そのものを電場で変調する方法と小振幅の AC 電場を印加しながら EO 係数 (電場印加による屈折率の変化量) を変調する方法が考えられるが、本研究では後者の現象に着目した。応用に向けては、PZT 薄膜内のマルチドメイン構造を精密に制御し、DC 電場印加による EO 係数の多段階変化と、その状態の不揮発保持を実現する必要がある。そこで本研究では、菱面体晶組成の(111)/(11 $\bar{1}$ )配向の PZT 薄膜を作製し、DC 電場に対するドメイン構造の変化と EO メモrista特性の関係を明らかにすることを目的とする

### 実験方法

パルスレーザー堆積法を用いて成膜温度 650 °C、酸素分圧 200 mTorr の条件で SrRuO<sub>3</sub> (SRO)/SrTiO<sub>3</sub> (STO)(111)基板上に PZT( $x = 0.65$ )薄膜を作製した。下部電極は膜厚 20 nm の SRO、上部電極には膜厚 10 nm の Pt を用いて Pt/PZT/SRO のキャパシター構造を構築した。薄膜の構造は、X 線回折 (XRD) を用いて評価し、反射高速電子線回折を用いて薄膜の表面状態やエピタキシーを評価した。薄膜の電気特性の評価は、LCR メーター及び強誘電体テスタを用いた。EO 係数の評価には、研究室内に構築した顕微電界変調型エリプソメトリーを用いた。

### 結果及び考察

図 1 に示す XRD 測定の結果から、作製した PZT( $x = 0.65$ )薄膜は(111)/(11 $\bar{1}$ )配向し、菱面体晶を有することが分かった。また、 $P$ - $E$  測定では明瞭なヒステリシスループが得られた (図 2)。図 3 に示すように、EO 変調強度の DC 電界依存性を評価した結果、DC 電界に対して変調強度は一定ではなく、抗電界付近で最大となる変化を示すことが明らかとなった。この結果は、小振幅電界による(111), (11 $\bar{1}$ )ドメイン間のスイッチング量が、印加した DC 電場の大きさによって変化したことを示唆している。これまでの類似の試料の電気特性評価から、印加する DC 電場の大きさによってドメイン分率が変化することがわかっており、本研究で観測された EO 応答の変化と定性的に一致する。発表では、これらの EO 応答の不揮発性とメモrista特性についても説明する。

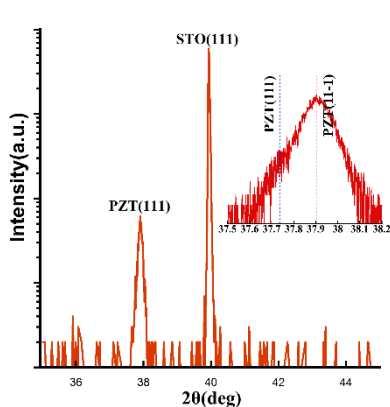


Fig. 1. XRD  $2\theta/\omega$  scan of the PZT ( $x = 0.65$ ) thin film around STO(111) peak

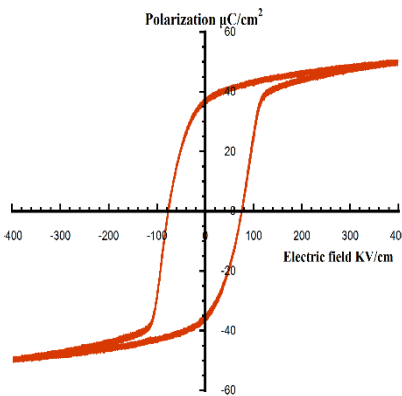


Fig. 2.  $P$ - $E$  hysteresis loop of the PZT ( $x = 0.65$ ) thin film deposited on SRO/STO(111)

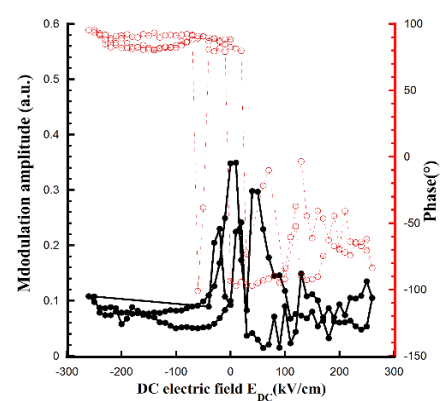


Fig.3. Changes in EO modulation intensity and phase under DC electric field for the PZT ( $x = 0.65$ ) thin film on SRO/STO (111).

### 参考文献

- [1] J. Geler-Kremer *et al.*, *Nat. Photon.* **16**, 491 (2022).
- [2] S. Kondo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **126**, 012901 (2025).

# ストレインエンジニアリングによる $c$ 軸配向 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜の電気光学効果の向上

## Enhancement of electro-optic response by strain engineering for $c$ -axis oriented BaTiO<sub>3</sub> films

名大工<sup>1</sup>, 科学大 MDX<sup>2</sup>, ○(M1)澤木 陽向<sup>1</sup>, 近藤 真矢<sup>1</sup>, 山田 智明<sup>1,2</sup>

Nagoya Univ.<sup>1</sup>, Science Inst. MDX<sup>2</sup>, ○(M1) Sawaki Hinata<sup>1</sup>, Shinya Kondo<sup>1</sup>, Tomoaki Yamada<sup>1,2</sup>

E-mail: yamada.tomoaki.h5@f.mail.nagoya-u.ac.jp

### 背景と目的

情報通信分野の電力消費量の急速な増加の対策として従来の電子回路から光回路への転換が期待されている。光変調器は光回路の主要素子であり、電場で屈折率変化を生じる電気光学 (EO) 効果の利用が期待されている。光変調器の更なる省電力化、小型化のためには、より大きな EO 係数を有する材料を薄膜として用いる必要があり、従来の LiNbO<sub>3</sub> よりも 1 桁以上大きな EO 係数  $r$  を有する BaTiO<sub>3</sub> (BTO) の薄膜化が注目されている。しかし、これまでの報告では分極方位が面内に 2 方向にある  $a1/a2$  ドメイン構造 (Fig.1(a)) を有する BTO 薄膜が用いられており、電界印加方向に制約があることから、BTO の大きな  $r_{131}$  を活かすことが出来ていない。そこで、SrTiO<sub>3</sub> (STO) を用い歪み制御によって分極を面外方向に揃った  $c$  ドメイン構造 (Fig.1(b)) にすることで、 $r_{131}$  を効率的に利用出来ると考えた。また、理論計算では歪みの大きさにより EO 係数が変化することが分かっている。そこで BTO の  $a$  軸よりも小さな格子定数を持つ DyScO<sub>3</sub> や LSAT を用い歪みにより、EO 係数の最大化を目指した。

### 実験方法

パルスレーザ堆積法を用いて SrTiO<sub>3</sub>(001), DyScO<sub>3</sub>(110), LSAT(001)基板上に BTO 薄膜を作製した (成膜温度 750~800°C、酸素分圧 10 mTorr、膜厚 100 nm)。試料の構造評価には高速反射電子回折 (RHEED)、配向、歪み、結晶性の評価には X 線回折 (XRD) を使用した。試料上部に白金の共面電極 (厚み 40 nm) を成膜するために電子ビーム蒸着法を用いた。EO 係数を顕微電界変調型エリブソメトリーによって評価した。具体的には試料表面の電極間のギャップに集光し、交流電場の印加による光強度の変調を、検光子を回転させながら測定し、その大きさから EO 係数を求めた。

### 結果及び考察

RHEED 観察から BTO 薄膜はエピタキシャル成長し、XRD  $2\theta/\omega$  スキャンから BTO 薄膜は  $c$  軸配向していることが明らかとなった。また、STO 基板上の BTO 薄膜について逆格子空間マップ測定から求めた。BTO の面内格子定数と面外格子定数は、それぞれ 3.997 Å、4.038 Å であり、面内歪みは -0.19% であった。この試料に対して、共面電極間に電界を印加して光変調強度を測定した結果、オープンニコルとクロスニコルの中間となる検光子角度において変調強度  $I_{AC}$  が最大値を示したことから、得られた応答は薄膜の EO 効果によるものであることが分かった。 $c$  ドメイン薄膜の EO テンソル  $r_{131}$  の導出方法は報告されていないことから、今回新たに導出方法を検討した。その結果、本研究の  $c$  ドメイン試料の  $r_{131}$  は 245 pm/V と算出され、既報の  $a1/a2$  ドメインの報告値 105 pm/V<sup>[1]</sup> よりも高いことが分かった。また、他の基板上に作製した BTO 薄膜の EO 応答については当日報告する。

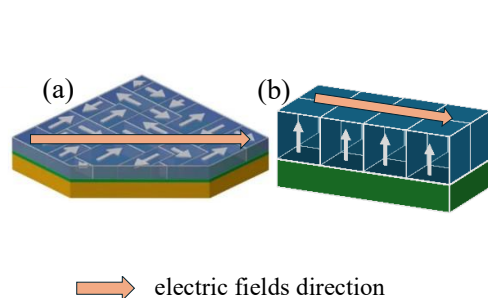


Fig.1 Relationship between domain structures and electric fields. (a) is  $a$ -domain and (c) is  $c$ -domain.

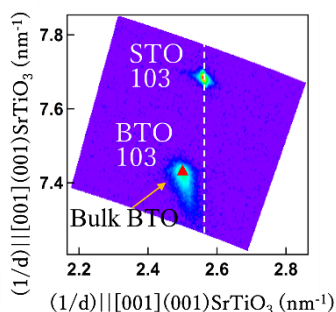


Fig.2 Reciprocal space mapping of the BTO films (103) BTO of (001) BTO/STO

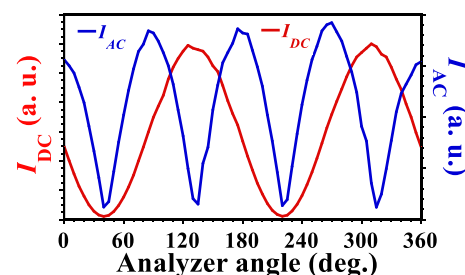


Fig.3 EO response for  $c$ -oriented BTO/STO.  $I_{DC}$  is laser intensity.  $I_{AC}$  is laser intensity's modulation under AC electric fields. Both show dependence on analyzer angle.

### 参考文献

[1] Abel, S., et al., Nat. Commun. 4, 1671 (2013).



# 高品質 HSQ マスク法 BiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> ナノドットのドメイン構造評価

## Domain Structure Characterization of High-Quality BiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> Nanodot by HSQ Mask

東京科学大総合研究院<sup>1</sup>, 東京科学大工学院<sup>2</sup>, KISTEC<sup>3</sup>, 九大総理工<sup>4</sup>

○(M2)中山 創<sup>1</sup>, 吉川 浩太<sup>1</sup>, Lee Koomok<sup>1</sup>, 角嶋 邦之<sup>1,2</sup>, 星井 拓也<sup>1,2</sup>, 金子 智<sup>3</sup>,

安井 学<sup>3</sup>, 黒内 正仁<sup>3</sup>, 北條 元<sup>4</sup>, 重松 圭<sup>1,3</sup>, 東 正樹<sup>1,3</sup>

IIR, Science Tokyo<sup>1</sup>, School of Eng., Science Tokyo<sup>2</sup>, KISTEC<sup>3</sup>, Kyushu Univ.<sup>4</sup>

○Hajime Nakayama<sup>1</sup>, Kota Yoshikawa<sup>1</sup>, Koomok Lee<sup>1</sup>, Kuniyuki Kakushima<sup>1,2</sup>, Takuya Hoshii<sup>1,2</sup>, Satoru Kaneko<sup>3</sup>,  
Manabu Yasui<sup>3</sup>, Masahito Kurouchi<sup>3</sup>, Hajime Hojo<sup>4</sup>, Kei Shigematsu<sup>1,3</sup>, Masaki Azuma<sup>1,3</sup>

E-mail: nakayama.h.2166@m.isct.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、室温で強誘電性・弱強磁性を併せ持つ BiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> (BFCO) を研究している。これまで、エピタキシャル薄膜[1,2]、あるいは陽極酸化ポーラスアルミナを利用して作製したナノドット[3,4]において、プローブ顕微鏡を用いた電場印加磁化反転を観測した。さらに、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 100–250 nm の BFCO ナノドットの合成および電場印加による分極・磁気ドメインの変化を報告した[5,6]。本発表では、ナノドットにおける詳細なドメイン構造解析と、ナノドットのさらなる高品質化のためのプロセスの改良について報告する。

【実験方法】前回の報告[6]と同様の手法で、Nb:SrTiO<sub>3</sub>(100) 基板上に電子ビーム描画による HSQ マスクの作製を行い、マスク上に BFCO をパルスレーザー堆積法で蒸着した。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。HSQ のリフトオフには水酸化ナトリウム水溶液を用いたウェットプロセスを適用した。画像解析ソフトにより面直・面内 PFM を統合した 3 次元 PFM (3D-PFM) 像を作成した。

【結果と考察】図 1 は、1 辺 250 nm の BFCO ナノドットの PFM ならびに MFM 像である。PFM 像の 3 次元化により、As-grown では渦巻き型などの非荷電トポロジカル分極ドメインが見られ、カンチレバーを介した電圧印加後は面直方向の分極反転と同時に、面内方向の Trailing field により、トポロジカルドメインが消失することを観測した。分極反転前後の MFM 像では、明瞭な磁気コントラスト変化が観測できた。

一方、単一ドメイン化を期待して作製した 1 辺 100 nm のナノドットでは、リフトオフプロセスによる試料のダメージの PFM・MFM 測定への影響が、250 nm のドットよりも顕著であった。そこで、HSQ マスクの厚みを小さくすることで、リフトオフをせずともナノドットの表面を捉えることを可能とした。図 2 はこの方法で得た BFCO ナノドットの AFM 像である。1 辺 100–150 nm の、表面平坦性の高いドットが観測され、PFM では強誘電ドメインの存在も観測された。より詳細な結果は当日報告する。この研究は住友化学次世代環境デバイス協働研究拠点で行われた。

【参考文献】[1] K. Shimizu *et al.*, *Nano Lett.* **19**, 1033 (2019). [2] T. Itoh *et al.*, *Adv. Mater.* 2025, 2419580. [3] K. Ozawa *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **16**, 20930 (2024). [4] K. Lee *et al.*, submitted. [5] 中山 他、第 71 回応物春季学術講演会、23a-12H-9. [6] 中山 他、第 85 回応物秋季学術講演会、17a-B3-7.

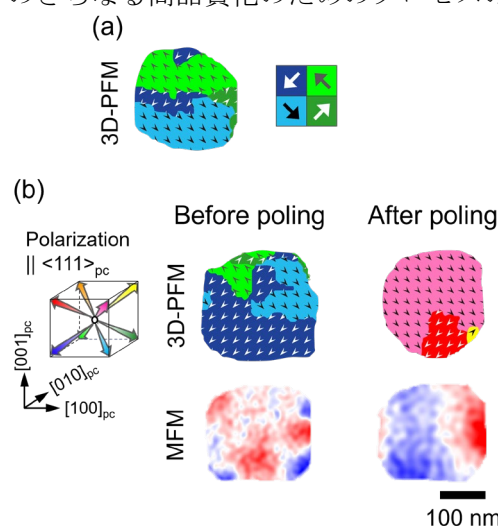


Fig. 1. (a) 3D-PFM image observing vortex-type of ferroelectric domain in as-grown BFCO nanodot. (b) ferroelectric and magnetic domain change via poling observed by 3D-PFM and MFM. The colors of 3D-PFM images are selected as shown in left schematic polarization.

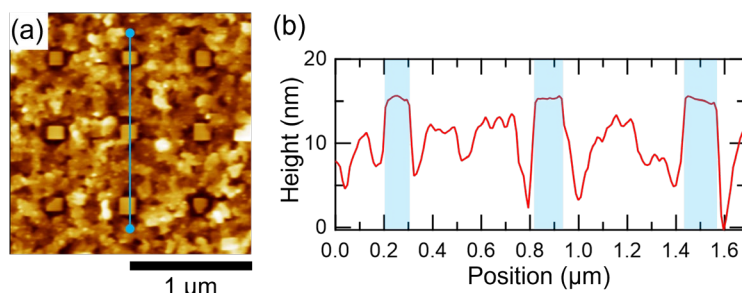


Fig. 2. (a) AFM image of the BFCO nanodots with the thinner HSQ mask. (b) height profile of the line in (a). The light blue zones indicate BFCO nanodots.

# リング電極を用いた $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 薄膜のトポロジカルドメイン制御

## Topological Domain Control in $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ Thin Films Using a Ring Electrode

東京科学大学総合研究院<sup>1</sup>, 神奈川県立産業技術総合研究所<sup>2</sup>

(D2)前田慶<sup>1</sup>, Lee Koomok<sup>1</sup>, 松浦伊吹<sup>1</sup>, 中山創<sup>1</sup>, 重松圭<sup>1,2</sup>, 東正樹<sup>1,2</sup>

IIR Science Tokyo<sup>1</sup>, KISTEC<sup>2</sup>

(D2) K. Maeda<sup>1</sup>, K. Lee<sup>1</sup>, I. Matsuura<sup>1</sup>, H. Nakayama<sup>1</sup>, K. Shigematsu<sup>1,2</sup>, M. Azuma<sup>1,2</sup>

E-mail: maeda.k.al@m.titech.ac.jp

[序]: 近年、情報通信の大規模化に伴う消費電力増大への対策が世界的な課題となっている。その解決策として、強誘電性と弱強磁性を併せ持つマルチフェロイック材料  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  (BFCO) に、電場で磁化を制御可能な次世代不揮発性メモリ材料として注目している。本研究では、面内電場を利用するリング型電極構造を導入し、局所領域における分極・磁気ドメインの電場誘起による制御を目標としている。これまでに電場誘起磁化反転の初期的な実証に成功しているが<sup>[1]</sup>、実験方法の改善により広範囲なドメイン観察や繰り返し電場印加による耐久性評価を進めており、本報告ではそれらの進展を踏まえた最近の成果を紹介する。

[実験]:  $\text{GdScO}_3$ (110)基板上にパルスレーザー堆積法で合成したBFCO薄膜を用い、約10 nmの金属Au膜をスパッタによって堆積したのち、原子間力顕微鏡 (AFM) の探針を用いてリング型に削り取ったデバイス構造を作製した。前報<sup>[1]</sup>で報告した手法を改良し、本研究では、測定時のノイズ低減および金電極との密着性向上を目的として、リング電極作成後に探針を用いて電極周囲の段差 (壁) を除去し、さらに周辺の金膜を軽く押し当てる操作を加えることで密着性の向上を図った。

評価方法については前報<sup>[1]</sup>と同じく、構造評価にはX線回折測定(XRD)、表面分析には原子間力顕微鏡(AFM)、強誘電ドメイン観察には圧電応答顕微鏡(PFM)を用いた。分極反転は、リングの中心に位置させたカンチレバーを接地(GND)し、周囲のリング状電極との間に電圧を印加することで実施した(Fig.1)。

[結果]: 作製したBFCO薄膜にリング型電極構造を導入し、PFM測定を行った。まず、 $[100]_{\text{pc}}$ 方向のスキャンでは明瞭なストライプ状のドメイン構造が観察され、 $[010]_{\text{pc}}$ 方向のスキャンでは一様なコントラストが確認された (Fig.2)。この結果は、基板由来の斜方晶歪みにより $\langle 111 \rangle$ 方向のうち2方向の分極が選択的に安定化されていることを反映している。電場印加実験では、25-30Vの電圧条件下において明瞭な分極変化が確認され、さらにトポロジカルな特徴を持つ吸い込みドメイン構造の形成が観察された。また、同一領域に対して複数回の電場印加を行った結果、少なくとも16回まで吸い込み型と湧き出し型のドメイン構造が繰り返しスイッチングされた。これらの結果は、BFCO薄膜における分極ドメインの電圧制御と高い繰り返し耐性の両立を示しており、マルチフェロイックデバイスへの応用に向けた有効な設計指針を示すものである。なお、この研究は住友化学次世代環境デバイス協働研究拠点で行われた。

参考文献 [1]: 前田 慶 他, 第72回応用物理学会春季学術講演会, 15p-K503-12 (2025).

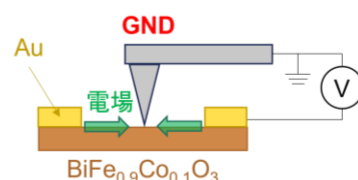


Fig. 1 Schematic of electric field application using a ring electrode. Voltage on the gold electrode generates a converging in-plane field.

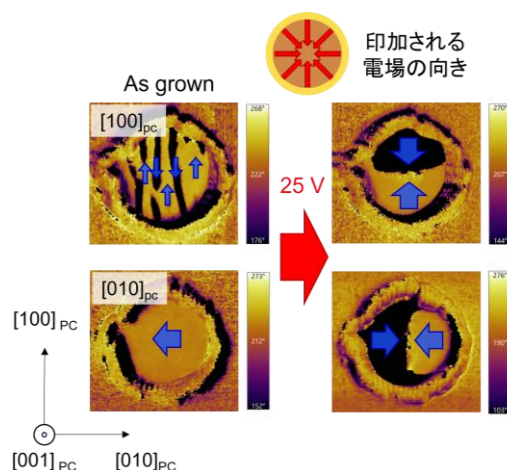


Fig. 2 PFM images of the  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  thin film in the as-grown state and after applying an electric field of +25 V. The arrows indicate the polarization direction. These  $[100]_{\text{pc}}$  and  $[010]_{\text{pc}}$  directions are used to identify polarization orientations.



# 非鉛圧電薄膜を用いた磁界応答型 MEMS 振動子による無線給電 II

## Wireless power transfer by magnetic field responsive

## MEMS vibrators using lead-free piezoelectric films II

阪公大工<sup>1</sup>, 大阪技術研<sup>2</sup>, 住友精密工業<sup>3</sup> ○藤原 輝羅<sup>1</sup>, Sengsavang Aphayvong<sup>1</sup>,

高城 明佳<sup>1</sup>, 村上 修一<sup>2</sup>, 山根 秀勝<sup>2</sup>, 山本 世翔<sup>3</sup>, 木内 万里夫<sup>3</sup>, 藤村 紀文<sup>1</sup>, 吉村 武<sup>1</sup>

Osaka Metro. Univ.<sup>1</sup>, ORIST<sup>2</sup>, Sumitomo Precision Products Co., Ltd.<sup>3</sup>

○K. Fujihara<sup>1</sup>, S. Aphayvong<sup>1</sup>, M. Takagi<sup>1</sup>, S. Murakami<sup>2</sup>, H. Yamane<sup>2</sup>, S. Yamamoto<sup>3</sup>, M. Kiuchi<sup>3</sup>,  
N. Fujimura<sup>1</sup>, T. Yoshimura<sup>1</sup>

E-mail: yoshimura@omu.ac.jp

【はじめに】医療機器の高度化により、心臓ペースメーカーや人工内耳に代表される生体埋込型医療デバイスが患者の生活の質(QOL)を支える重要な技術として普及している[1]。これらの機器への無線給電技術について、我々はこれまで交番磁界と磁界応答型の圧電 MEMS 振動子を利用した無線電力伝送に取り組んでいる[2]。振動発電における理論式では非線形性を考慮していないことから、振動子の変位と応力の関係により非線形性が出現すると理論と実験とで差が生じる可能性がある。そこで本研究では異なる共振周波数を有する圧電振動子を作製し、無線給電性能の評価を行うことで、非線形挙動を解析し、振動子構造および送電部の設計の検討を行った。

【実験方法及び結果】Pt 下部電極をエピタキシャル成長させた(100)SOI ウェハ上に RF マグネトロンスパッタリング法を用いて  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  (BFMO) 薄膜を成長させた[3]。この薄膜に対して一般的な MEMS プロセスにより振動子を作製し、先端に  $1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  のネオジム磁石を接着することで、磁界応答型圧電 MEMS 振動子とした (Fig.1 (a))。加振実験から求めた共振周波数は  $53.4\text{ Hz}$ 、 $Q$  値は約 130、電気機械結合係数( $K^2$ )は  $0.10\%$  であると分かった。Fig. 1 (b)は無線給電に用いる送電部であり、磁石アレイを回転させることで交番磁界を発生させた。共振周波数付近で行った無線給電実験で得られた出力電圧波形を Fig. 1(c)に、その波形に対して高速フーリエ変換を行った結果を Fig. 1(d)に示す。この結果から、出力波形は倍波など含まれているものの、概ね基本波で構成されていることが分かる。また最適負荷である  $220\text{ k}\Omega$  の抵抗を接続した際、伝送距離  $50\text{ mm}$  で  $0.41\text{ }\mu\text{W}$  の発電電力が得られた。講演では上記の内容に加えて伝送距離の依存性や共振波形に現れた非線形性について議論する。

【謝辞】本研究は、科研費・基盤 B(25K01290)の支援を受けて行われた。

【参考文献】[1] K. Fujihara et al., 72nd JSAP Spring Meeting, 15p-K503-14 (2025), [2] S. Yamamoto et al., IEEE transducers 2025, in press

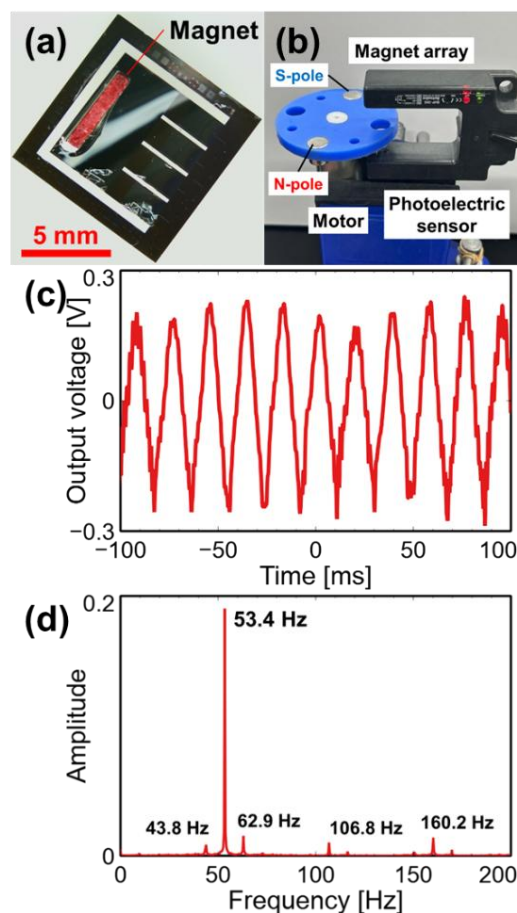


Fig. 1 (a) Piezoelectric MEMS resonator with magnet. (b) Transmitter. (c) Sinusoidal output at resonant frequency. (d) FFT of output waveform.

# (K,Na)NbO<sub>3</sub> スパッタエピタキシャル薄膜の直流バイアスによる $k_t^2$ 値の向上

Improvement of  $k_t^2$  of (K,Na)NbO<sub>3</sub> epitaxial thin films by applying DC bias

早大先進理工<sup>1</sup>, 材研<sup>2</sup> ○(M2) 張創昇<sup>1,2</sup>, 内田拓希<sup>1,2</sup>, 島野耀康<sup>1,2</sup>, 柳谷隆彦<sup>1,2</sup>

Waseda Univ.<sup>1</sup>, ZAIKEN<sup>2</sup>, °Chuangsheng Zhang<sup>1,2</sup>, Hiroki Uchida<sup>1,2</sup>, Yohkoh Shimano<sup>1,2</sup>, Takahiko

Yanagitani<sup>1,2</sup>

E-mail: fatestaymonrning@suou.waseda.jp, yanagitani@waseda.jp

## 1. まえがき

非鉛材料の(K,Na)NbO<sub>3</sub>(KNN)は高い圧電定数( $d_{31}^* = -138.2$  pm/V,  $e_{31}^* = -14.4$  C/m<sup>2</sup>)を持つ[1]。しかし、KNN 薄膜にはドメイン壁が多量に存在する[2]ため、高周波領域において音響損失が著しく、BAW フィルタのような高周波デバイスへの応用は難しい。外部直流電圧によりドメイン壁の振動を抑制できれば、音響損失や  $k_t^2$  の改善が期待される。そこで本研究では、基板付き K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> 薄膜共振子(KNN HBAR)を作製し、GHz 帯の  $k_t^2$  について DC バイアス印加時の挙動を測定した。

## 2. 実験方法および結果

RF マグネトロンスパッタにより、(100) La-SrTiO<sub>3</sub> 導電性単結晶基板上に Na 濃度(35%、50%、65%、80%、100%)のターゲットを用いて、K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> 薄膜を加熱しながら作製した。(202)面φスキャンが四回対称を示すことから、K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> はそれぞれ、エピタキシャル成長したことが確認できた。

次に、上部電極として Au を蒸着し、Bias-T を用いて、DC バイアスを(1) 0 V から +V (最

大印加電圧) への印加、(2) +V から 0V への戻し、(3) 0V から -V (最小印加電圧) への印加、(4) -V から 0V への戻し、(5) 再度 0V から +V への印加。以上合計 5 過程で印加し、ネットワークアナライザを用いて、その時の変換損失を測定した。Mason の等価回路モデルを用いて得られた理論的な変換損失曲線と比較することで厚み縦モード  $k_t^2$  を見積もった[3,4]。

Fig. 1(b)では、K<sub>0.20</sub>Na<sub>0.80</sub>NbO<sub>3</sub> 成膜後の状態(As-grown)で圧電性を示し、 $k_t^2$  の最大値は 12.9%であった。一方、Fig. 1(a)の NaNbO<sub>3</sub> はバイアス印加してはじめて圧電性を示し、 $k_t^2$  は最大 5.7%であった。Fig. 1(c)で K<sub>0.35</sub>Na<sub>0.65</sub>NbO<sub>3</sub> は最も高い  $k_t^2$  (17.2%)を示した。ヒステリシス曲線の中心 (赤い破線) は、カリウム濃度の増加に伴って正の方向へシフトしていき、K = 35% の場合には負の側で最も大きな  $k_t^2$  値が得られた。

## 参考文献

- [1] K. Shibata, et al., Jpn. J. Appl. Phys., **50**, 041503, (2011).
- [2] O. Condurache, et al., Appl. Phys. Lett., **122**, 202902, (2023).
- [3] N. F. Foster, et al., IEEE Trans. Sonics Ultrason., **15**, 28, (1968).
- [4] T. Yanagitani, et al., J. Appl. Phys., **102**, 024110, (2007).

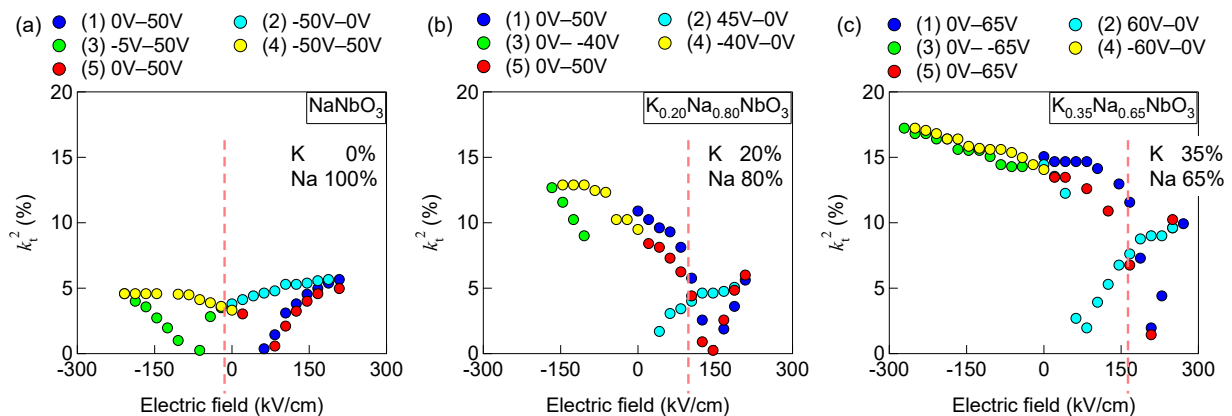


Fig. 1  $k_t^2$  variation under DC bias in KNN films: (a) NaNbO<sub>3</sub>, (b) K<sub>0.20</sub>Na<sub>0.80</sub>NbO<sub>3</sub>, (c) K<sub>0.35</sub>Na<sub>0.65</sub>NbO<sub>3</sub>

## 強誘電体プローブメモリにおける瓦書き

## First Trial of Shingled Dielectric Recording

東北大未来科学<sup>1</sup>, 東北大通研<sup>2</sup> °長 康雄<sup>1</sup>, 平永 良臣<sup>2</sup>Tohoku Univ. NICHe<sup>1</sup>, Tohoku Univ. RIEC<sup>2</sup>, °Yasuo Cho<sup>1</sup>, Yoshiomi Hiranaga<sup>2</sup>

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

我々は次世代の超高密度情報記録方式として走査型非線形誘電率顕微鏡 (SNDM) を用いた強誘電体記録を提案している (SNDM プローブメモリ). これまでに  $\text{LiTaO}_3$  単結晶媒体を用いて極めて高い記録密度と高速での書き込み特性を確認してきた[1].更に従来問題であった再生速度向上に関する技術的課題も Heat Assisted Ferroelectric Reading(HAFerR)法を提案し解決しつつある[2].

磁気記録に比して元々誘電体記録は小さなビット形成が比較的容易であるが, 単一の小さな分極反転ドットの形成が比較的困難な磁気 HDD においてその記録密度を向上させる手法として瓦書き(Shingled recording)が用いられており, この手法を誘電体記録に応用するとより簡単により高密度な記録が可能になると考え, 今回その First Trial 的な実験を行った. 用いた記録媒体は一致溶融組成の  $\text{LiTaO}_3$  単結晶である.

Fig.1 にシングルトラックで瓦書きを行った結果を, Fig.2 にトリプルトラックで同様に瓦書きを行った結果を一例として示す. 特にトリプルトラックの場合設定したピッチ幅に比して極小さなドット形成が確認され, 誘電体記録においても瓦書き手法は比較的容易に高密度化を達成するのに有効な手法であることが確認された.

## 参考文献

[1]Y.Cho, ELSEVIER, ISBN: 978-0-12-817246-9 (2020)

[2] 長,平永, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 15p-A404-15 (2023))

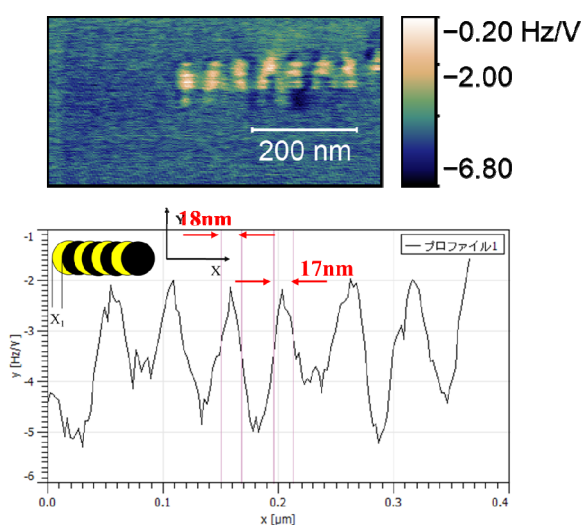


Fig.1 Single track shingled dielectric recording ( $X_1=20\text{nm}$  pitch)

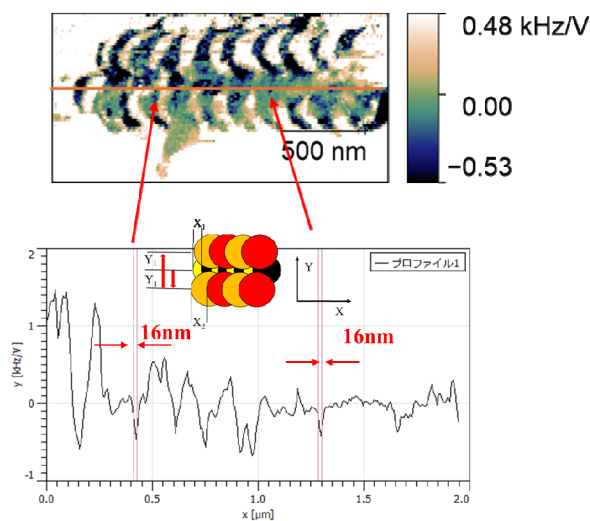


Fig.2 Triple track shingled dielectric recording ( $X_1=100\text{nm}$   $X_2=200\text{nm}$  pitches)

6 Thin Films and Surfaces | Oral presentation : 6.2 Carbon-based thin films

## **[8a-N321-1~9] 6.2 Carbon-based thin films**

[8a-N321-1]

Cathode Spot Driving and Discharge Stability in High-Rate Filtered Arc Deposition System for DLC Film Preparation

○Genki Sano<sup>1</sup>, Haru Sano<sup>1</sup>, Seiya Watanabe<sup>1</sup>, Hirofumi Takikawa<sup>1</sup>, Hiroaki Sugita<sup>2</sup>, Takahiro Hattori<sup>2</sup>, Hiroki Gima<sup>2</sup> (1.Toyohashi Univ. Technol., 2.OSG Corp.)

[8a-N321-2]

Hydrogen-Free DLC Film Preparation on Practical Worktable in High-Rate Filtered-Arc Deposition System

○Haru Sano<sup>1</sup>, Genki Sano<sup>1</sup>, Seiya Watanabe<sup>1</sup>, Hirofumi Takikawa<sup>1</sup>, Hiroaki Sugita<sup>2</sup>, Takahiro Hattori<sup>2</sup>, Hiroki Gima<sup>2</sup> (1.Toyohashi Univ. Technol., 2.OSG Corp.)

[8a-N321-3]

Effects of Gas-Introduction-Nozzle Shape on DLC Deposition Region for GIPP-CVD Method

○Taketo Nagai<sup>1</sup>, Toru Harigai<sup>1</sup>, Akihiko Ito<sup>1</sup>, Sumin Bae<sup>1</sup>, Hiroyuki Kousaka<sup>1</sup> (1.Gifu Univ.)

[8a-N321-4]

Increase in the surface layer thickness in DLC films due to heat accumulation

○Yuji Muraoka<sup>1</sup>, Sho Enomoto<sup>2</sup>, Qiang Yue<sup>3</sup>, Takayoshi Yokoya<sup>1</sup>, Hiroyuki Okazaki<sup>4</sup> (1.RIIS. Okayama Univ., 2.ELST. Okayama Univ., 3.NST. Okayama Univ., 4.QST)

[8a-N321-5]

Thermal stability and electrical properties of Si- and N-doped DLC films

○Rinntaro Takemura<sup>1</sup>, Yuya Yamazaki<sup>1</sup>, Shota Ito<sup>1</sup>, Yushi Suzuki<sup>1</sup>, Yoshiharu Enta<sup>1</sup>, Yasuyuki Kobayashi<sup>1</sup>, Hideki Nakazawa<sup>1</sup> (1.Hirosaki Univ.)

[8a-N321-6]

Electrochemical Properties of Nitrogen-Doped DLC for Sensing of Fermented Products

○(M1)Hiromichi Moide<sup>1</sup>, Daiki Akasaka<sup>2</sup>, Yumi Aono<sup>3</sup>, Toru Harigai<sup>4</sup>, Yoshiharu Mukouyama<sup>1</sup>, Kenzi Hirakuri<sup>1</sup>, Yasuharu Ohgoe<sup>1</sup> (1.Denki Univ., 2.Tokyo Sci. Tech. Univ., 3.Kagoshima Univ., 4.Gifu Univ.)

[8a-N321-7]

Effect of interaction between Nitrogen-doped graphene catalyst and substrates on Oxygen Reduction Reaction

○Shota Sato<sup>1</sup>, Taichi Takashima<sup>1</sup>, Jun Nakamura<sup>1</sup> (1.Univ. of Electro-Communications)

[8a-N321-8]

Synthesis of sulfur-incorporated layered carbon nitride film

○Taichi Sakurai<sup>1</sup>, Yoshio Hashimoto<sup>1</sup>, Noriyuki Urakami<sup>1</sup> (1.Shinshu Univ. Faculty of Eng.)

[8a-N321-9]

Characteristics of solar cells with boron carbide films prepared by magnetron sputtering

○Iori Akimoto<sup>1</sup>, Yusuke Hayashi<sup>1</sup>, Shota Ito<sup>1</sup>, Yushi Suzuki<sup>1</sup>, Yoshiharu Enta<sup>1</sup>, Yasuyuki Kobayashi<sup>1</sup>, Hideki Nakazawa<sup>1</sup> (1.Hirosaki Univ.)



# DLC 成膜用真空アーク蒸着装置における陰極点駆動と放電安定性

## Cathode Spot Driving and Discharge Stability

### in High-Rate Filtered Arc Deposition System for DLC Film Preparation

豊橋技科大<sup>1</sup>, オーエスジー (株)<sup>2</sup>

○佐野 絃貴<sup>1</sup>, 佐野 春<sup>1</sup>, 渡辺 聖也<sup>1</sup>, 滝川 浩史<sup>1</sup>, 杉田 博昭<sup>2</sup>, 服部 貴大<sup>2</sup>, 儀間 弘樹<sup>2</sup>

Toyohashi Univ. Technol.<sup>1</sup>, OSG Corp.<sup>2</sup>

○Genki Sano, Haru Sano<sup>1</sup>, Seiya Watanabe<sup>1</sup>, Hirofumi Takikawa<sup>1</sup>,

Hiroaki Sugita<sup>2</sup>, Takahiro Hattori<sup>2</sup>, Hiroki Gima<sup>2</sup>

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) 膜は、アモルファス状のダイヤモンド/グラファイトハイブリッド構造を有し、中でも  $sp^3$  結合成分に富む tetrahedral amorphous carbon (ta-C) 膜は、高硬度で摩耗性に優れ、アルミ合金のドライ切削工具の保護膜などに利用されている。我々はこれまで、陽極にコイル構造を導入した新型の直線型フィルタードアーク蒸着装置 (HR-FAD: type-carbon) を開発し<sup>1)</sup>, ta-C 成膜の工業応用に向けた改良に取り組んできた。

真空アーク蒸着装置における放電不安定の要因の一つは、陰極点がランダムに運動し、陰極表面 (放電面) から逸脱することで放電が消弧することにある。放電面における陰極点駆動・運動の制御には磁界印加が有効とされ<sup>2)</sup>, 我々も一定の効果をj確認している<sup>3)</sup>。しかし、更なる放電安定性が求められており、今回は、外周電磁石による磁界の強さを変数として、陰極点駆動の状況と放電の安定性を検討した。

#### 2. 実験方法

陰極 (50  $\phi$ ) の後方に棒状のネオジウム永久磁石を配置し、陰極面位置に対応する装置外部に電磁石 (外周コイル) を配置した。3 軸テスラメータ (LakeShore, F71) を用いて陰極表面の磁束密度分布を事前に計測し、陰極点の駆動位置を推定した。外周コイルへ流す電流  $I_{oc}$  を実験変数とした。10 分間連続運転 (放電) を行い、アーク電圧を計測するとともに、消弧回数をカウントした。

#### 3. 実験結果と考察

Fig.1 にアーク電圧の計測結果を示す。運転 (放電) 期間中、アーク電圧の変化は  $\pm 0.5$  V 以内で安定していた。外周コイルの電流  $I_{oc}$  が大きくなると、アーク電圧がやや増加した。これは、外周コイルが発生する磁界の影響でアーク陽光柱が収束し、アーク抵抗が増加したものと考えられる。Fig.2 に自己消弧回数を示す。

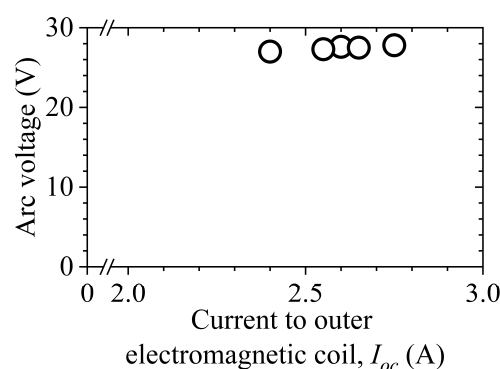


Fig.1. Arc voltage

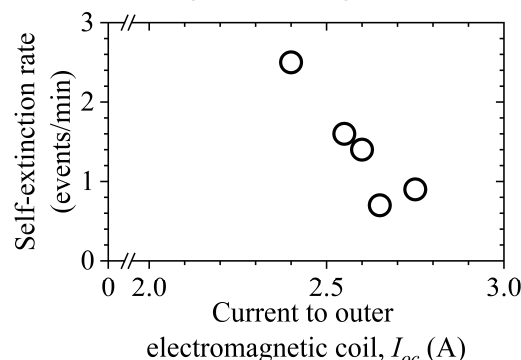


Fig.2. Self-extinction rate.

$I_{oc}$  が増加するにつれて消弧頻度が減少した。今回の磁界構成の場合、外周コイル電流を増加させると、陰極面上において陰極点のレトログレード運動半径が小さくなる<sup>2,3)</sup>。その結果、陰極点が陰極面から逸脱しにくくなり、消弧回数が減ったと考えられる。

**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の共同利用機器を利用した。

#### 参考文献

- 1) S. Watanabe, *et al.*: Vacuum, 233, 113989 (2025)
- 2) B. Schultrich: Tetrahedrally bonded amorphous carbon films I, basics, structure and preparation, Springer Series in Materials Science 263, Chapter 10 (2018)
- 3) 佐野, 他: 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 16a-K403-1 (2025)

# 高速フィルタードアーク蒸着装置における 実用ワークテーブルでの水素フリーDLC 成膜 Hydrogen-Free DLC Film Preparation on Practical Worktable in High-Rate Filtered-Arc Deposition System

豊橋技科大<sup>1</sup>, オーエスジー (株)<sup>2</sup>

○佐野 春<sup>1</sup>, 佐野 絃貴<sup>1</sup>, 渡辺 聖也<sup>1</sup>, 滝川 浩史<sup>1</sup>, 杉田 博昭<sup>2</sup>, 服部 貴大<sup>2</sup>, 儀間 弘樹<sup>2</sup>

Toyohashi Univ. Technol.<sup>1</sup>, OSG Corp.<sup>2</sup>

○Haru Sano<sup>1</sup>, Seiya Watanabe<sup>1</sup>, Genki Sano<sup>1</sup>, Hirofumi Takikawa<sup>1</sup>,

Hiroaki Sugita<sup>2</sup>, Takahiro Hattori<sup>2</sup>, Hiroki Gima<sup>2</sup>

E-mail: sano.haru.he@tut.jp

## 1. はじめに

Diamond-Like Carbon (DLC) は高硬度と低摩擦係数という特徴を有し、それがコーティングされた切削工具は優れた耐凝着性や耐摩耗性を示す。DLC の中でも、ダイヤモンド構造の含有率が最も高いものが tetrahedral amorphous carbon (ta-C) であり、この成膜には工業的には真空アーク蒸着法が用いられる。同手法ではドロップレットの削減が課題とされるが、我々は、ドロップレット削減と高成膜速度との両立を目指した高速フィルタードアーク (high-rate filtered arc deposition; HR-FAD) 蒸着装置の開発を進めている。金属用<sup>1)</sup>のみならず、ta-C 用の開発も進めている<sup>2)</sup>。今回はより実用に近い状況での DLC 成膜試験を行った。

## 2. 実験方法

HR-FAD の被蒸着部の概略を Fig.1 に示す。ワークテーブルは一つの大テーブルの上に複数の小テーブルを配置したものである。この小テーブルの上には複数のドリルをセットするドリルホルダを備えている。大テーブルと小テーブルは連動回転しドリルホルダも大小テーブルと連動し回転する。また、大テーブルには、同テーブルの運動のみと連動する非回転支柱も設けてある。

これまでの成膜試験<sup>3)</sup>では大テーブル固定支柱での成膜をおこなってきた。その結果、膜質が期待する ta-C ではなく、a-C よりであった。そこで今回はドリルホルダ位置で成膜をおこなった。放電条件は、アーク電流：30 A、成膜時圧力： $8.7 \times 10^{-3}$  Pa、正味成膜時間（消弧時間除く）：40 min とし、テーブル回転軸条件は、単軸回転（大テーブル回転のみ）、および三軸回転（大テーブル回転、小テーブル回転、およびドリルホルダ回転）の場合で比較試験を行った。

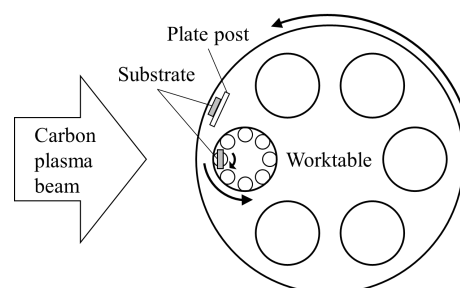


Fig.1. Schematic diagram of worktable.

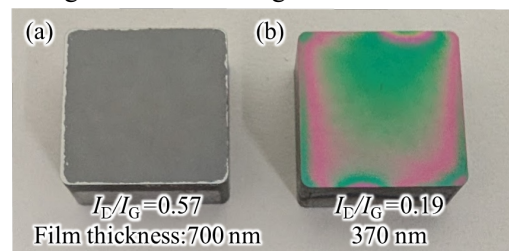


Fig.2. DLC film deposited at  
(a) One-fold rotation and (b) Three-fold rotation.

## 3. 実験結果

成膜結果を Fig.2 に示す。単軸回転で成膜した場合(a)と三軸回転で成膜した場合(b)である。(a)の場合、膜厚が 700 nm で、膜色は黒く、ラマンスペクトルの  $I_D/I_G$  は 0.57 であった。成膜速度が速く、膜温度が高くなり、a-C 膜になったと考えられる。一方、(b)の場合、膜厚が 370 nm、膜は干渉色を呈し、 $I_D/I_G$  は 0.19 であった。ドリルホルダで成膜することで成膜速度が減少し、膜温度が上がらず、ta-C が形成できたと判断している。

**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の共同利用機器を利用した。

## 参考文献

- 1) J. Kito, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys, **62**, S11012 (2023).
- 2) S. Watanabe, *et al.*: Vacuum, **233**, 113989 (2025).
- 3) 渡辺, 他: 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-B3-1 (2024)

# GIPP-CVD 法における DLC 成膜領域に対する ガス導入ノズル形状の影響

## Effects of Gas Nozzle Shape on DLC Deposition Region for GIPP-CVD Method

岐阜大

○永井健登<sup>1</sup>, 針谷 達<sup>1</sup>, 伊藤暁彦<sup>1</sup>, 斐 水収<sup>1</sup>, 上坂裕之<sup>1</sup>  
Gifu Univ.<sup>1</sup>

○Taketo Nagai<sup>1</sup>, Toru Harigai<sup>1</sup>, Akihiko Ito<sup>1</sup>, Hiroyuki Kousaka<sup>1</sup>  
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、広い範囲に高速で成膜する手法が求められている。我々は DLC 膜の高速成膜手法として、2480 nm/min で高速成膜が可能であるガスインジェクションパルスプラズマ CVD (Gas injected pulsed plasma CVD: GIPP) 法を開発してきた<sup>1)</sup>。しかし、微小円形ノズルを用いた GIPP 法では高速成膜可能な範囲が直径 10 mm と狭い。本研究ではガスノズルの形状を変えた際のガスの拡散方向に対する DLC 膜の成膜領域への影響を調べる。

### 2. 実験方法

DLC 成膜装置を Fig.1 に示す。基板には 4 インチのシリコンウエハを使用した。ガスノズルにはスリット型ノズル (いけうち、標準扇型ノズル SUS303 製) を使用した。基板は電圧印加ステージに設置され、ガスノズルから 80 mm の距離になるように調節した。Ar 500 sccm と C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 250 sccm の混合ガスを真空チャンバーへ導入した。成膜プロセス時の圧力は 95 Pa であった。基板は、パルス DC 電源 (100 kHz, 6 μs) を用いて -500 V を印加した。作製した薄膜はラマン分光システム (HORIBA、LabRAM HR800、レーザー波長 532 nm) を用いて分析した。

### 3. 結果と考察

Fig. 2 にスリット型ノズルを使用して成膜した際の試験片の写真と、最も膜厚が厚いと考えられる地点における試験片断面の SEM 像、ラマンスペクトルを示す。成膜領域は縦方向に長くなった。SEM による試験片の断面観察から膜厚は 122 nm であった。表面には凹凸が大きい堆積物がみられた。ラマンスペクトルは 1000 cm<sup>-1</sup> から 1800 cm<sup>-1</sup> の間にブロードなピークがみられた。観測されたブロードなラマンスペクトルは、典型的な DLC 膜のラマンスペクトルである。スリットによるガスの拡散方向と DLC の成膜方向は一致した。膜厚から成膜速度は 244 nm/min でありガス拡散により成膜

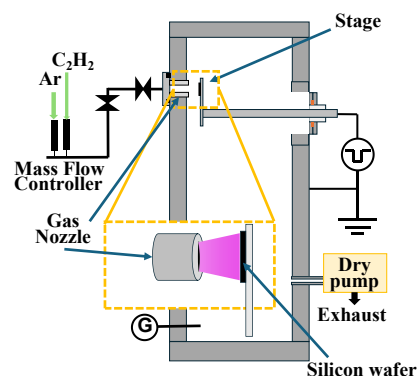


Fig. 1. Schematic diagram of DLC coating apparatus.

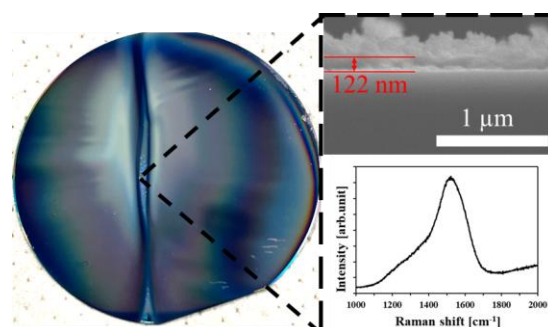


Fig. 2. Photograph of DLC film on si wafer, and its cross sectional SEM image and Raman spectrum.

レート著しい低下がみられた。スリット型ノズル使用により、薄膜の上に凹凸のある堆積物が形成されたのは、スリット型にしたことでガスの流速が速くなりすぎたことにより緻密な膜が形成できなかったためであると考ええる。

### 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) T. Harigai, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **62** (2023) SL1013.

## 蓄熱による DLC 膜表面層の増大

### Increase in the surface layer thickness in DLC films due to heat accumulation

岡山大基礎研<sup>1</sup>, 岡山大院環境生命自然科学<sup>2</sup>, 岡山大院自然科学<sup>3</sup>, 量研<sup>4</sup>

○村岡 祐治<sup>1</sup>、榎本 奨<sup>2</sup>、岳 強<sup>3</sup>、横谷 尚睦<sup>1</sup>、岡崎 宏之<sup>4</sup>

RIIS, Okayama Univ.<sup>1</sup>, ELST, Okayama Univ.<sup>2</sup>, NST, Okayama Univ.<sup>3</sup>, QST<sup>4</sup>,

○Yuji Muraoka<sup>1</sup>, Sho Enomoto<sup>2</sup>, Qiang Yue<sup>3</sup>, Takayoshi Yokoya<sup>1</sup>, Hiroyuki Okazaki<sup>4</sup>

E-mail: ymuraoka@cc.okayama-u.ac.jp

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜では表面に  $sp^2$  結合 rich な層が形成される。その厚さは室温作製した膜において 1-2 nm 程度と言われるが、一方で、20 nm 程度にもなるという報告もある[1]。表面層の増大は DLC のコーティング材としての機能低下をもたらすため。その原因を解明し抑制への指針を示すことが求められる。

DLC 膜を作製する際に、蒸着温度を 300°C にすると表面層が 30 nm になる[2]。この結果の類推から、室温成膜でも膜の温度が上昇していると考えられる。温度上昇は高エネルギーで飛来する炭素イオンによって膜内に熱が蓄積されるためと推察される。この推察が正しければ、蓄熱効果は成膜時間が長いほど、つまり、膜厚が厚いほど大きく、表面層の厚さも厚くなると予想される。この予想を検証するために、まず、成膜時間を変えて膜厚の異なる DLC 膜を室温作製し、次に、得られた膜における表面層の違いをラマン分光および表面スパッタを併用した X 線光電子分光測定 (XPS) を用いて評価した。また、分子動力学シミュレーションにより、堆積した膜における内部温度を計算した。

DLC 膜の作製にはパルスレーザー法を用いた。成膜時間は 3, 37, 82 min、膜厚はそれぞれ 20, 211, 493 nm である。これらの膜のラマン分光測定より、膜厚の増加に伴い  $sp^2$  量が増加することが分かった。膜厚とともに表面層が増大していることを示している。XPS 実験からは、すべての膜でスパッタによりスペクトルに変化が見られた (Fig. 1)。変化が飽和するまでのスパッタ時間は膜厚 493 nm の膜で最も長くなった。XPS 測定の結果も膜厚とともに表面層が増大していることを示す。分子動力学シミュレーションからは、室温での成膜においても蓄熱によって膜の温度が上昇することが分かった。以上の結果は、DLC 膜における表面層増大が、膜内で生じる蓄熱に起因した温度上昇によることを示している。

#### 参考文献

- [1] G. M. Pharr *et al.*, Appl. Phys. Lett. **68**, 779 (1996).
- [2] C. A. Davis *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80**, 3280 (1997).

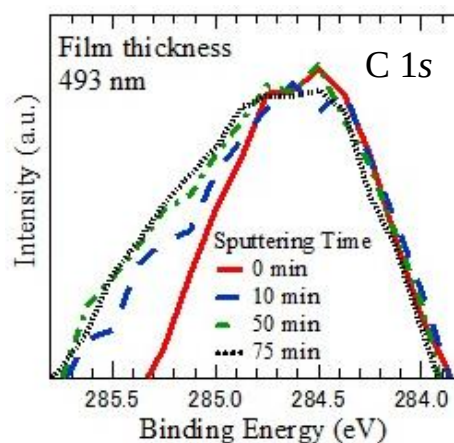


Fig. 1. Change of C 1s core-level spectrum with sputtering time obtained by XPS measurements of the DLC films.



## Si および N 添加 DLC 薄膜の耐熱性および電気特性

## Thermal stability and electrical properties of Si- and N-doped DLC films

弘前大院理工<sup>○</sup>竹村 凜太郎, 山崎 雄也, 伊東 翔太, 鈴木 裕史, 遠田 義晴, 小林 康之,  
中澤 日出樹Hirosaki Univ.,<sup>○</sup>R. Takemura, Y. Yamazaki, S. Ito, Y. Suzuki, Y. Enta, Y. Kobayashi, H. Nakazawa<sup>\*</sup><sup>\*</sup>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。DLCの耐熱性を改善するために DLC への異種元素添加が行われており、Si 含有量が 20 at.%以上の Si 添加 DLC(Si-DLC)は大気中において耐熱性が向上することが報告されている[1]。しかし、高 Si 含有量の DLC は耐摩耗性が劣化することが問題である。最近われわれは、Si および N を共添加した DLC(Si-N-DLC)が約 10 at.%の Si 含有量においても高い耐熱性を示すことを実証した[2]。トライボロジー特性および耐熱性の両特性を共に向上させるために、Si-N-DLC の作製条件の最適化が必要である。一方、DLC を太陽電池の光吸収層として利用するためには、DLC の電気特性の制御が必要である。DLC の伝導型制御を目的として N 添加が行われてきたが[3]、DLC を用いた太陽電池の変換効率の向上のためには、DLC の抵抗率の更なる低減が求められる。最近われわれは、Si-N-DLC/p 型 Si(p-Si)ヘテロ接合の電流電圧( $I$ - $V$ )特性を調べた結果、整流作用を示すことを報告した[4]。本研究では、RF プラズマ化学気相成長(CVD)による Si-N-DLC 薄膜のトライボロジー特性および耐熱性、ならびに Si-N-DLC/p-Si ヘテロ接合の光照射下における  $I$ - $V$  特性を調べた。

## 2. 実験方法

RF(13.56 MHz)プラズマ CVD により Si-N-DLC を成膜した。原料ガスとして、CH<sub>4</sub>、モノメチルシラン(MMS; CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub>)および N<sub>2</sub> を使用し、希釈ガスとして Ar を用いた。成膜時のガス総流量 44 sccm、N<sub>2</sub> 流量 4.4 sccm、Ar 流量 22 sccm と固定した。CH<sub>4</sub> および MMS の流量 17.6 sccm を一定とし、MMS 流量比[MMS/(MMS+CH<sub>4</sub>)]を 0 %, 0.57 %, 1.1 %, 1.7 %, 2.3 %, 2.8 % と変化させた。熱処理については、電気炉を用いて大気雰囲気下で 600 °C で 15 分間加熱した後、100 °C まで自然冷却された。また、光照射下(AM1.5)の Si-N-DLC/p-Si ヘテロ接合の  $I$ - $V$  特性を評価した。1.9 cm × 1.9 cm 角の厚さ 500 μm の p-Si(100)基板の上に厚さ 300 nm の Si-N-DLC を成膜し、真空蒸着装置を用いて Si 基板側に Au 裏面電極、Si-N-DLC 側に Au 楕型電極を形成した。

## 3. 結果と考察

EPMA による組成分析の結果、MMS 流量比の増加に伴い C 組成は 98.9 at.%から 82.5 at.%まで減少し、Si 組成は 0 at.%から 14.4 at.%まで増加した。また、N 組成は MMS 流量比 0 %から 1.7 %の間では 1.1 at.%から 5.6 at.%まで増加し、1.7 %から 2.8 %の間では 5.6 at.%から 2.6 at.%まで減少した。

図 1(a)は各 MMS 流量比で作製した Si-N-DLC の摩擦係数曲線を示している。Si 添加によって摩擦係数が減少し、MMS 流量比 1.7 %(Si : 10.8 at.%)で最小になることがわかった。相手ボール表面の EPMA 分析の結果、SiO<sub>x</sub> および C から構成される移着層が形成されていることが確認された。図 1(b)は MMS 流量比 1.1 %で作製した Si-N-DLC の 600 °C の熱処理前後の摩擦係数曲線を示している。MMS 流量比 1.1 ~ 2.8 %(Si : 8.5 ~ 14.4 at.%)においてアニール後の摩擦係数の増加量は小さかった。

UV-Vis-NIR 分光測定から、MMS 流量比の増加と共にバンドギャップは増加した。これは sp<sup>2</sup> C クラスターのサイズおよび数の減少に起因する。Si-N-DLC/p-Si ヘテロ接合の  $I$ - $V$  特性の測定の結果、MMS 流量比 0 %と比べて 0.57 %および 1.1 %において短絡電流密度  $J_{sc}$  が増加した。これは直列抵抗成分の減少に起因する。また、MMS 流量比 1.7 %において開放電圧  $V_{oc}$  が最大となった。

## 参考文献

- [1] J. Choi *et al.*, Surf. Coat. Technol. 201, 8357 (2007).
- [2] H. Nakazawa *et al.*, J. Appl. Phys. 55, 125501 (2016).
- [3] M. Umeno *et al.*, Diamond Relat. Mater. 14, 1973 (2005).
- [4] K. Nakamura *et al.*, Thin Solid Films 736, 138923 (2021).

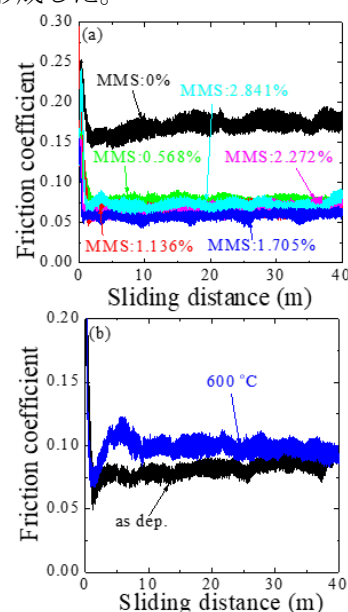


Fig.1. Friction coefficient curves of (a) Si-N-DLC films prepared at various MMS flow ratios and (b) an Si-N-DLC film prepared at an MMS flow ratio of 1.136% before and after annealing at 600 °C.

# N-DLC 電極の構造制御による電気化学応答と醸造製品の分類

## Electrochemical Properties of Nitrogen-Doped DLC for Sensing of Fermented Products

東京電機大学<sup>1</sup>, 東京科学大学<sup>2</sup>, 鹿児島大学<sup>3</sup>, 岐阜大学<sup>4</sup>,

○萌出大道<sup>1</sup>, 赤坂大樹<sup>2</sup>, 青野祐美<sup>3</sup>, 針谷達<sup>4</sup>, 向山義治<sup>1</sup>, 平栗健二<sup>1</sup>, 大越康晴<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tokyo Denki University, <sup>2</sup>Institute of Science Tokyo, <sup>3</sup>Kagoshima University, <sup>4</sup>Gifu University, H. Moide<sup>1</sup>, H. Akasaka<sup>2</sup>, M. Aono<sup>3</sup>, T. Harigai<sup>4</sup>, Y. Mukouyama<sup>1</sup>, K. Hirakuri<sup>1</sup>, Y. Ohgoe<sup>1</sup>, [25rme27@ms.dendai.ac.jp](mailto:25rme27@ms.dendai.ac.jp)

### 1. 研究背景

醸造製品は、原料や酵母株、精製度、醸造温度・期間などの因子により、銘柄ごとに異なる風味特性を示す。これらの違いは甘味や酸味、うま味などとして知覚されるが、従来は官能検査で評価されてきた。しかし主観性や再現性に課題<sup>[1]</sup>があるため、近年は電気化学的センシングによる客観的・迅速な評価法が注目されている。電子舌は、複数電極の応答をパターン認識で解析し、味覚の分類や識別を可能とする技術であるが、多電極構成による装置の大型化や再校正の手間が課題である<sup>[1]</sup>。DLC: Diamond-like Carbon は  $sp^2/sp^3$  混在構造と水素終端を持つ非晶質炭素膜で、広い電位窓、低バックグラウンド電流、耐薬品性に優れ、成膜条件で特性を制御できる<sup>[2]</sup>。また、窒素混合 DLC (N-DLC) は、バンドギャップ狭小化により導電性が向上し、ピリジン型・ピロール型窒素の含有で微細孔構造と電極/電解質界面積が増大し、高感度・高選択性の応答を示すと報告されている<sup>[2]</sup>。本研究では、N-DLC を用いた単一電極型電子舌により、醸造製品に対する電気化学応答を測定し、窒素混合による構造変化と識別性能の関係を明らかにすることを目的とした。

### 2. 実験方法

本研究では、醸造製品の識別を目的に、N-DLC 電極の電気化学応答を詳細に評価した。N-DLC は  $CH_4$  と  $N_2$  の混合ガスを原料とし、低周波電源 (AGI-060MF, Kasuga Electric) を用いたプラズマ CVD 法により、フッ素ドープ酸化スズ (FTO) 基板上に成膜した。膜構造の評価には、ラマン分光装置 (inVia Qontor, Renishaw) および FT-IR 装置 (FT/IR-4100typeA, 日本分光) を使用した。ラマンでは D バンドおよび G バンドの面積比 ( $I_D/I_G$ ) に加えて G バンドの中心波数のシフトも評価し、 $sp^2$  クラスターの構造的特徴を詳細に解析した。FT-IR では、 $2750\sim 3200\text{ cm}^{-1}$  における C-H 結合の吸収帯から水素終端の有無を分析し、化学構造の変化を明確に捉えた。

CV (Cyclic Voltammetry) 測定には、火入れ有 (精米歩合 40, 50, 60, 70%) および火入れ無の 5 種の日本酒を電解質として用いた。作用極には FTO 基板上に成膜した N-DLC、参照極に  $Hg/Hg_2SO_4$ 、対極に白金電極を用いた三電極系とし、 $-2.2\sim +0.64\text{ V}$  (vs.  $Hg/Hg_2SO_4$ ) の範囲で電位掃引を行った。作用極面積は  $0.5\text{ cm}^2$  とし、各種日本酒における電気化学応答の違いを定量的に評価した。

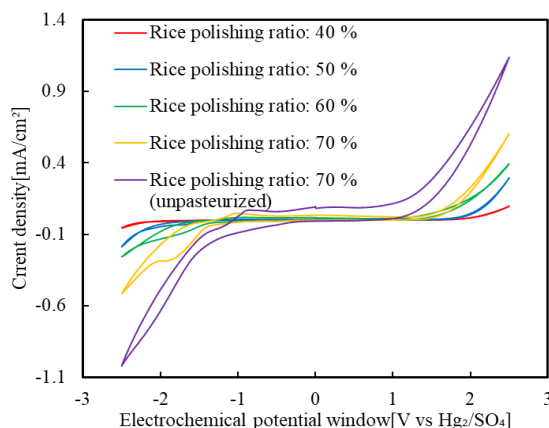


Fig.1. CV spectra of N-doped DLC electrodes in response to Japanese sake with different brands and rice polishing ratios

### 3. 実験結果および考察

ラマン分光の結果、N-DLC は  $CH_4$  ガスのみで成膜した DLC と比べ、窒素含有によって G バンドが  $1539$  から  $1548\text{ cm}^{-1}$  にシフトし、 $I_D/I_G$  比も低下した。この変化は、窒素混合により  $sp^2$  クラスターサイズが増加・集積したことを示し、電子移動性の向上を通じて電極反応性の向上に寄与すると考えられる。FT-IR では  $2750\sim 3200\text{ cm}^{-1}$  の C-H 結合に由来する吸収が N-DLC で減少し、水素終端の抑制が確認された。これは窒素混合により  $CH_4$  が部分的にエッチングされ、水素量が低下したためと考えられる。図 1 の CV 測定では、精米歩合に応じた電流応答の差が観察され、 $-2.5\sim -1.0\text{ V}$  の範囲で精米歩合 70% (無加熱) の応答が最大だった。アミノ酸生成に伴うプロトン供給により、電極反応が活性化したと推察される。以上より、N-DLC は  $sp^2$  構造の秩序化と水素終端の抑制により構造・界面特性が向上し、DLC より高い電極応答性を示した。

### 4. まとめ

本研究では、N-DLC を用いた単一電極型電子舌により、窒素混合が  $sp^2$  構造の秩序化を促進し、発酵飲料の組成差に対する CV 応答の識別性能を高めることが示された。食品成分と電極表面の相互作用が識別特性に関与する可能性も示唆され、電子舌センサとしての応用が期待される。なお、FT-IR および Raman 分析は、東京電機大学分析センターの支援を受けたものである。

#### 参考文献

- [1] S. Yamaguchi, et al., Sens. Actuators B Chem., 374, 132805, 2023
- [2] Q. Zhao, et al., Diamond Relat. Mater., 140, 109794, 2023

窒素ドーピンググラフェン触媒と基板の相互作用が酸素還元活性に及ぼす影響

Effect of interaction between Nitrogen-doped graphene catalyst and substrates on

Oxygen Reduction Reaction

電通大<sup>1</sup>, ○(D2) 佐藤 翔太<sup>1</sup>, 高嶋 太一<sup>1</sup>, 中村 淳<sup>1</sup>

Univ. of Electron-communications<sup>1</sup>, ○Shota Sato<sup>1</sup>, Taichi Takashima<sup>1</sup>, Jun Nakamura<sup>1</sup>

E-mail: jun.nakamura@uec.ac.jp

低温動作型燃料電池の高出力化において、カソードにおける酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction : ORR) の高効率化は重要な課題の1つである。近年、グラフェン (G) に窒素をドーピングした窒素ドーピンググラフェン (NG) が ORR に対する高い触媒性を有することが実験的に明らかになった [1]。それ以来、NG の ORR に関する研究が理論計算と実験の両方の側面から行われてきた [2, 3]。触媒は一般的に炭素系電極材料に担持されるため、触媒と炭素系基板の相互作用が ORR 活性に及ぼす影響を見極めることが重要である。今回我々はグラフェン系基板と NG 触媒の仕事関数 (WF) の違いによる電子移動に注目し、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて、NG 触媒の ORR における基板の影響を調査した。計算モデルには、触媒として、N 濃度が 3.125% である (4×4) ユニットセルの NG を使用し、基板として、Graphene (G) およびドーピング濃度を変えた NG、ホウ素ドーピンググラフェン基板 (BG) を使用した。基板の窒素は graphitic と pyridinic、ホウ素は graphitic 位置を考えた。

最大電極電位 ( $U_{Max}$ ) と仕事関数差の基板のドーピング濃度依存性を調べた。Fig.1(a) は NG 触媒と基板の仕事関数差と  $U_{Max}$  の関係を示す。NG 触媒と異種元素ドーピンググラフェン基板の仕事関数差が小さいほど、 $U_{Max}$  が増大する傾向が見られた。しかし、G 基板は他の異種元素ドーピング基板とは異なり、仕事関数差に対する  $U_{Max}$  の変化が小さいことがわかった。G 基板における特異的な傾向を調べるため、電荷移動量の仕事関数差依存性を調べた。電荷移動量は、NG 触媒の正味の電荷を評価した。Fig.1(b) は NG 触媒における正味の電荷の仕事関数差依存性を示す。異種元素ドーピンググラフェン基板を使用した時、NG 触媒の正味の電荷における仕事関数差依存性は見られた。しかし、G 基板は他のドーピング系基板とは異なり、NG 触媒との仕事関数差に対する電荷移動量が小さいことがわかった。これは、G 基板において、ディラック点がフェルミ準位を構成しており、フェルミ準位近傍における状態密度が他のドーピング系基板に比べて小さいことが原因で、仕事関数差に対する触媒性の変化が小さくなったと考えられる。

NG の電子状態はドーパント濃度と配置に応じて、金属的あるいは半導体的に分類されることが知られている [4]。こうした NG 基板の電子状態の違いが NG 触媒の ORR 活性に与える影響についても当日議論する。

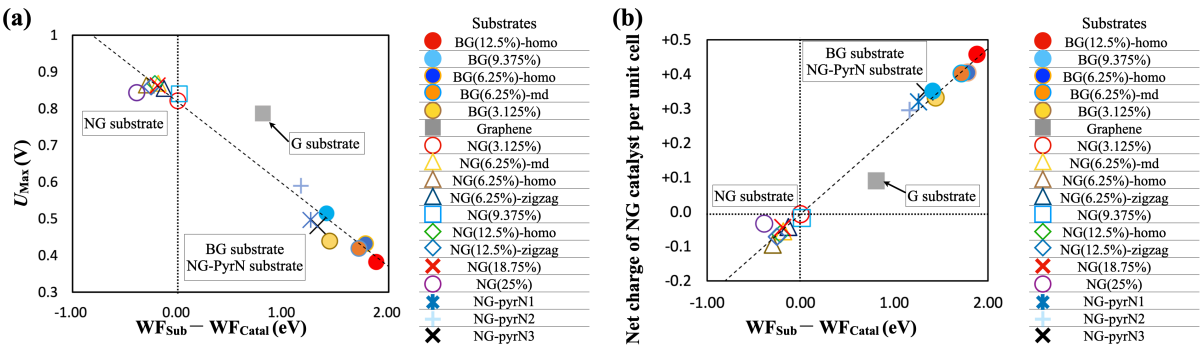


Fig. 1: The relationship between the difference in work function ( $WF_{Sub} - WF_{Catal}$ ) and (a)  $U_{Max}$  (b) the Net charge of the NG catalyst.

References

[1] Q.Laingti *et al.*, ACS Nano **4**, 1321 (2010).  
[2] Guo.D *et al.*, Science **351**, 361 (2016).  
[3] H.Matsuyama and J.Nakamura, ACS omega **7**, 3093 (2022).  
[4] T. Umeki and J. Nakamura *et al.*, J. Phys. Chem **119**, 6288 (2015).



## 硫黄を添加した層状窒化炭素薄膜の合成

### Synthesis of sulfur-incorporated layered carbon nitride film

信州大工, °櫻井 泰地, 橋本 佳男, 浦上 法之

Shinshu Univ. Faculty of Engineering, °Taichi Sakurai, Yoshio Hashimoto, Noriyuki Urakami

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

持続可能な社会の実現に向け、環境負荷の低い材料の開発が強く求められている。その中で、金属を含まない非金属系材料として、層状窒化炭素 ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) が注目されている。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$  は、安価で入手容易な原料から合成可能であり、高い化学安定性と光触媒特性を併せ持つことから、光電変換材料、水の光分解触媒、蓄電材料などへの応用が期待されている。その一方で、薄膜形態により、電気的・磁気的特性の評価が可能となり、新たな機能性の探索にもつながる。当研究グループでは、高い配向性を有する薄膜の作製や外来元素の添加技術の構築により、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$  の物理特性の開拓を進めている[1-3]。本研究では、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$  薄膜への硫黄 (S) 添加に着目し、その合成法の確立を目的とした。S の原子番号は C や N に近く原子半径も同程度であるため、置換型元素として  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  の電子構造や物理性質の変化が期待できる。

熱化学気相堆積(CVD)法により、S 添加  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  薄膜を合成した(図 2)。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$  の前駆体としてメラミン( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ )粉末 0.4 g を使用し、石英管中に配置した。サファイア基板を石英管出口付近に設置し、窒素雰囲気下、600-650 °C で加熱した。120-210 mg の S 粉末を原料として用いた(図 1)。加熱後、基板を冷却・回収し、得られた薄膜を X 線光電子分光 (XPS) 分析により評価した。

600 °C での加熱では高品質な薄膜が作製可能であるが[1]、S は添加できなかった。強靱かつ安定な C-N 結合により、S 原子を取り込むことができなかったためである[2]。図 1 に、基板温度を 650 °C の時に XPS 分析の信号強度から見積もった  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  薄膜の S 組成を示す。S 原料を変化させても、S が  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  構造内に取り込まれていることが確認された。熱 CVD 法における最適な合成条件からわずかに高温にすることにより、C-N 結合を意図的に乖離させて S 添加が達成できたと考えている。その一方で、加熱温度が高いため、C-N 結合の過剰な乖離により、格子構造が部分的に損傷している可能性が示唆されている。今後は、S の取り込みながら高品質の  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  薄膜を作製可能な条件の最適化に取り組む。

[謝辞] 本研究は、科研費 基盤研究 (B) (25K01259)の援助を受けて行われた。

[参考文献] [1] N. Urakami, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 010907 (2019). [2] N. Urakami, et al., *Phys. Status Solidi B* **257**, 1900375 (2020). [3] N. Kurimoto, et al., *CrystEngComm* **27**, 1599 (2025).

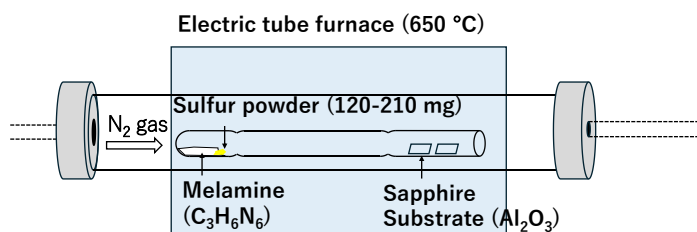


Figure 1. Schematic illustration of the thermal CVD method.

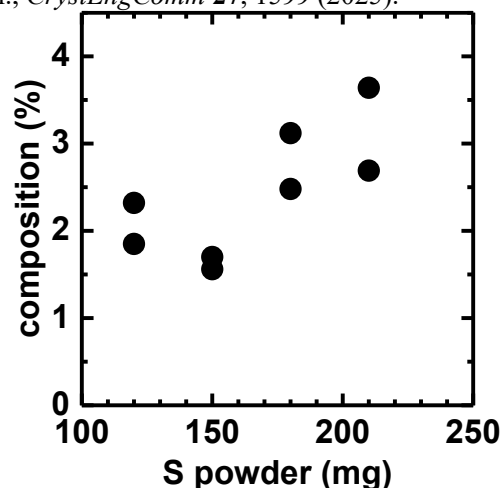


Figure 2. Sulfur composition ratio in  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  determined by XPS analysis.



# マグネトロンスパッタ法による炭化ホウ素薄膜を用いた太陽電池の特性

## Characteristics of solar cells with boron carbide films prepared by magnetron sputtering

弘前大院理工 <sup>○</sup>秋元 孝敏利, 林 優佑, 伊東 翔太, 鈴木 裕史, 遠田 義晴, 小林 康之,  
中澤 日出樹

Hirosaki Univ., <sup>○</sup>I. Akimoto, Y. Hayashi, S. Ito, Y. Suzuki, Y. Enta, Y. Kobayashi, H. Nakazawa\*

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

### 1. はじめに

炭化ホウ素( $B_4C$ )は、高硬度、高弾性率、優れた熱的・化学的安定性、高放射線耐性を有し、さらに、電気的には p 型半導体である[1]。 $B_4C$  を用いた太陽電池の利点として、 $B_4C$  薄膜のキャリアライフタイムが長いこと、B/C 比によりバンドギャップが変化すること、宇宙空間等の過酷な環境下での利用に適していることなどが挙げられる[2]。最近 Nishida ら[3]は、マグネトロンスパッタにより RT で作製したアモルファス  $B_xC(a-B_xC)/n$  型 Si(n-Si)ヘテロ接合の光照射下における電流電圧( $I$ - $V$ )特性を測定した結果、Bao ら[2]に比べて約 7 倍の短絡電流密度( $J_{sc}$ )および約 15 倍の開放電圧( $V_{oc}$ )を示すことを見出した。しかし、セルの直列抵抗成分( $R_s$ )が高く、変換効率( $\eta$ )は 0.278% であったため、更なる高効率化のためには、 $B_xC$  薄膜の抵抗率を低減する必要がある。一方、マグネトロンスパッタにより基板温度を RT から 300 °C まで変化させて成膜した  $a-B_xC:H$  薄膜の抵抗率が、基板温度の増加に伴って減少することが報告されている[4]。以上のことから、基板温度の増加によって、 $B_xC$  薄膜の抵抗率の低減および  $B_xC/n$ -Si ヘテロ接合の  $I$ - $V$  特性の向上が期待できる。本研究では、RF マグネトロンスパッタにより n-Si(100)基板上に基板温度を変化させて  $B_xC$  薄膜を成膜し、基板温度が  $B_xC$  薄膜の電気的特性および光学的特性に及ぼす影響を調べた。

### 2. 実験方法

$B_4C$  ターゲットを用いた RF(13.56 MHz)マグネトロンスパッタにより基板温度を RT から 400 °C まで変化させて Si(100)基板上に  $B_xC$  薄膜を成膜した。スパッタガスには Ar (40 sccm) を用い、成膜圧力は 4 Pa、RF 電力は 200 W とした。また、全ての試料で膜厚が 300 nm となるように成膜時間を設定した。 $B_xC/n$ -Si ヘテロ接合の光照射下(AM1.5)の  $I$ - $V$  特性を測定した。

### 3. 結果と考察

EPMA による組成分析の結果、B/C 比は基板温度にほとんど依存せず 4.92~5.08 であった。ラマン分光による構造分析の結果、300~1300  $cm^{-1}$  にアモルファス  $B_xC$  に特有なブロードなピークが出現し、基板温度によるピーク形状の変化はほとんどなかった。

$B_xC/n$ -Si ヘテロ接合の光照射下の  $I$ - $V$  特性を測定した結果、基板温度 100 °C で作製した  $B_xC/n$ -Si ヘテロ接合において、最も高い  $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$  および  $\eta$  が得られ、基板温度の増加と共に  $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$ 、フィルファクタ( $FF$ )および  $\eta$  は減少傾向を示した。図 1 は、基板温度 RT および 100 °C で作製した  $B_xC/n$ -Si ヘテロ接合の光照射下の  $I$ - $V$  特性を示している。RT と比較して、100 °C のときの  $J_{sc}$  は約 1.8 倍に増加し、 $FF$  は約 1.2 倍に増加した。 $V_{oc}$  近傍の  $I$ - $V$  特性の傾きの逆数から直列抵抗( $R_s$ )を見積もった結果、100 °C のときの  $R_s$  が RT と比較して約 1/2 に減少していることがわかった。また、 $V_{oc}$  は約 1.1 倍に増加したが、これは主に  $J_{sc}$  の増加に起因すると考えられる。このとき  $\eta$  は 0.35 であり、RT と比較して約 2.3 倍に増加した。

#### 参考文献

- [1] V. Dominich *et al.*, J. Am. Ceram. Soc. 94, 3605-3628 (2011).
- [2] R. Bao *et al.*, Appl. Phys. Lett. 98, 192106 (2011).
- [3] T. Nishida *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 63, 01SP38 (2024).
- [4] S.D. Nehate *et al.*, Coatings 11, 196 (2021).

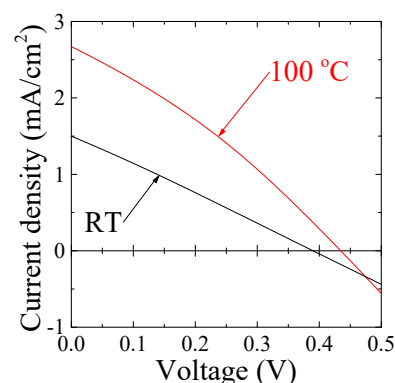


Fig. 1.  $I$ - $V$  characteristics of  $B_xC/n$ -Si heterojunctions under white light illumination.

6 Thin Films and Surfaces | Oral presentation : 6.2 Carbon-based thin films

## **[8p-N321-1~19] 6.2 Carbon-based thin films**

[8p-N321-1]

Growth of ultranano-crystalline diamond at low temperature by 13.56MHz inductively coupled plasma CVD method

○Ryota Ando<sup>1</sup>, Satoru Nagamachi<sup>1</sup>, Natsuo Tatsumi<sup>1</sup> (1.SEI, Ltd.)

---

[8p-N321-2]

Parasitic deposition in microwave plasma chemical vapor deposition

○David VazquezCortes<sup>1</sup>, Stoffel D. Janssens<sup>1</sup>, Eliot Fried<sup>1</sup> (1.OIST)

---

[8p-N321-3]

Preparation of large diamond wafer by using 915MHz microwave plasma CVD

○Hideaki Yamada<sup>1</sup>, Akiyoshi Chayahara<sup>1</sup>, Kaisyu Nitta<sup>1</sup>, Takehiro Shimaoka<sup>1</sup>, Yukiko Takahashi<sup>2</sup>, Yuko Aakahane<sup>2</sup> (1.ASIT, 2.TDC)

---

[8p-N321-4]

Investigation of the two-step growth process for heteroepitaxial diamond on Ir/sapphire substrates

○Kouki Mochizuki<sup>1</sup>, Osamu Maida<sup>1</sup>, Seong-Woo Kim<sup>2</sup>, Jeffery Ang<sup>2</sup>, Shuhei Ichikawa<sup>1</sup>, Kazunobu Kojima<sup>1</sup> (1.Osaka Univ., 2.Orbray Co., Ltd.)

---

[8p-N321-5]

Improved Quality of Ir Buffer Layer by Sapphire Substrate Misorientation for Large-Area Diamond Wafer Growth

○(D)Masahiro Tsuji<sup>1</sup>, Masanori Eguchi<sup>2</sup>, Saha Niloy Chandra<sup>1</sup>, Makoto Kasu<sup>1,3</sup> (1.Saga Univ., 2.Synchrotron Research center, Saga Univ., 3.Diamond Semiconductor Co., Ltd)

---

[8p-N321-6]

[The 58th Young Scientist Presentation Award Speech] Formation of Diamond Trench {111} Flat Sidewalls for Ultra-Low-Loss MOSFETs

○Masatsugu Nagai<sup>1</sup>, Tsubasa Matsumoto<sup>2</sup>, Satoshi Yamasaki<sup>2</sup>, Norio Tokuda<sup>2</sup>, Moriyoshi Haruyama<sup>1</sup>, Yukako Kato<sup>1</sup>, Hironori Yoshioka<sup>1</sup>, Hitoshi Umezawa<sup>1</sup>, Hiromitsu Kato<sup>1</sup>, Masahiko Ogura<sup>1</sup>, Daisuke Takeuchi<sup>1</sup>, Yoshiyuki Miyamoto<sup>1</sup>, Toshiharu Makino<sup>1</sup> (1.AIST, 2.Kanazawa Univ.)

---

[8p-N321-7]

Effect of post-annealing on nano-plate diamond prepared by narrow gap microwave plasma CVD

○Rurii Higuchi<sup>1</sup>, Yuma Sakai<sup>1</sup>, Tatsuya Ichikawa<sup>1</sup>, Hiroaki Kakiuchi<sup>1</sup>, Hiromasa Ohmi<sup>1</sup> (1.Osaka Univ.)

---

[8p-N321-8]

Imparting Conductivity to Diamond Powder with Nitrogen-doped Conductive Nanodiamond Coating by Coaxial Arc Plasma Deposition and Its Applications

○(M2C)Akinao Watanabe<sup>1</sup>, Itsuki Misono<sup>1</sup>, Hiroshi Naragino<sup>1</sup>, Hidenobu Shiroishi<sup>2</sup>, Tsuyoshi Yoshitake<sup>1</sup> (1.IGSES, Kyushu Univ., 2.NIT, Tokyo Coll.)

---

[8p-N321-9]

## Use of Boron-doped Diamond Films as Reference Electrode in High-temperature Electrochemical Measurements

○Seidai Inokuchi<sup>1</sup>, Masafumi Inaba<sup>1</sup>, Shinya Ohmagari<sup>2</sup>, Hiroshi Naragino<sup>1</sup>, Michihiko Nakano<sup>1</sup>, Junya Suehiro<sup>1</sup> (1.Kyushu Univ., 2.AIST)

---

[8p-N321-10]

## Plasma Treatment-driven Wettability Control of Nanodiamond Films for Application to Titanium Medical Implants

○Yamato Ikiyama<sup>1</sup>, Hiroshi Naragino<sup>1</sup>, Itsuki Misono<sup>1</sup>, Lining Lou<sup>1</sup>, A.Z. Ahmed<sup>1</sup>, Satoshi Takeichi<sup>2</sup>, Tsuyoshi Yoshitake<sup>1</sup> (1.IGSES Kyushu Univ., 2.NIT Sasebo College)

---

[8p-N321-11]

## Developing nickel-catalyzed graphene/diamond heterostructures for MEMS applications

○(P)Guo Chen<sup>1</sup>, Wen Zhao<sup>1</sup>, Zhaozong Zhang<sup>1</sup>, Satoshi KOIZUMI<sup>1</sup>, Meiyong Liao<sup>1</sup> (1.NIMS)

---

[8p-N321-12]

## Stress in homoepitaxial diamond films grown by HFCVD

○Kimiyoichi Ichikawa<sup>1</sup>, Kazuki Kobayashi<sup>1</sup>, Tsubasa Matsumoto<sup>1</sup>, Kan Hayashi<sup>1</sup>, Takao Inokuma<sup>1</sup>, Satoshi Yamasaki<sup>1</sup>, Norio Tokuda<sup>1</sup> (1.Kanazawa Univ.)

---

[8p-N321-13]

## Comparison of cathodoluminescence of phosphorus-doped n-type diamond films with different hydrogen concentrations

○Yuki Katamune<sup>1,2</sup>, Satoshi Inoshita<sup>1,2</sup>, Akira Izumi<sup>2</sup>, Tokuyuki Teraji<sup>1</sup>, Kenji Watanabe<sup>1</sup>, Satoshi Koizumi<sup>1</sup> (1.NIMS, 2.Kyutech)

---

[8p-N321-14]

## Evaluation of electron mobility in phosphorus-doped diamond synthesized with tert-butylphosphine

○Hiromu Nakagawa<sup>1</sup>, Riku Kawase<sup>1</sup>, Hiroyuki Kawashima<sup>1</sup>, Naoya Morioka<sup>1,4</sup>, Hiromitsu Kato<sup>2</sup>, Norio Tokuda<sup>3</sup>, Satoshi Yamasaki<sup>3</sup>, Masahiko Ogura<sup>2</sup>, Toshiharu Makino<sup>2</sup>, Norikazu Mizuochi<sup>1,4</sup> (1.Kyoto Univ., 2.AIST, 3.Kanazawa Univ., 4.CSRN)

---

[8p-N321-15]

## Crystallinity and Electrical Properties of Heavily B-doped Diamond Depending on Substrate Temperatures

○Yasushi Hoshino<sup>1</sup>, Kaiya Imamura<sup>1</sup>, Yuhei Seki<sup>1,2</sup> (1.Kanagawa Univ., 2.Hokkaido Univ.)

---

[8p-N321-16]

## Formation of Low-Resistance Layer by High-Concentration N Ion Implantation into Diamond

○(M2)Kaiya Imamura<sup>1</sup>, Yuhei Seki<sup>1,2</sup>, Yasushi Hoshino<sup>1</sup> (1.Kanagawa Univ., 2.Hokkaido Univ.)

---

[8p-N321-17]

## Fabrication of diamond MOS structure using SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilayer thin film (3)

○(M1C)Taichi Saito<sup>1</sup>, Ryuichi Nakagawa<sup>1</sup>, Tsubasa Yoshimoto<sup>1</sup>, Tsubasa Matsumoto<sup>2</sup>, Norio Tokuda<sup>2</sup>, Takeshi Kawae<sup>1</sup> (1.Kanazawa Univ, 2.NanoMaRi. Kanazawa Univ)

---

[8p-N321-18]

## Improvement of blocking voltage in vertical-type 2DHG diamond MOSFETs by nitrogen doped layer

○(D)Ryo Yoshida<sup>1,2</sup>, Nobutaka Oi<sup>1</sup>, Akihiko Watanabe<sup>3</sup>, Ichiro Omura<sup>3</sup>, Kenji Ueda<sup>2</sup>, Hiroshi Kwarada<sup>1</sup>, Tatsuya Fujishima<sup>1</sup> (1.Power Diamond Systems, 2.Waseda Univ., 3.Kyushu Inst. Tech.)

---

[8p-N321-19]

Tunnel transport in Py/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/*p*-type diamond MOS structures

○Makoto Kawano<sup>1</sup>, Ian Park<sup>1</sup>, Yoshitaka Taniyasu<sup>1</sup>, Kazuyuki Hiramama<sup>1</sup> (1.NTT BRL)

---



# 13. 56MHz 誘導結合プラズマ CVD による超微粒ダイヤモンドの低温成長

## Growth of ultranano-crystalline diamond at low temperature

### by 13.56MHz inductively coupled plasma CVD method

住友電気工業(株), 日新住電エネルギーシステム開発センター

○安藤 瞭汰, 長町 学, 辰巳 夏生

Nissin-Sumiden Energy System R&D Center, Sumitomo Electric Industries, Ltd,

○Ryota Ando, Satoru Nagamachi and Natsuo Tatsumi

E-mail: [ando\\_ryota@nissin.co.jp](mailto:ando_ryota@nissin.co.jp); [tatsumi-natsuo@sei.co.jp](mailto:tatsumi-natsuo@sei.co.jp)

## 1. 緒言

我々は、アンテナインピーダンスを任意に設計可能な「LC アンテナ<sup>[1]</sup>」方式によって大面積でもアンテナ電流の均一化が可能で且つガスの分解効率が高い 13.56 MHz(RF)高周波誘導結合プラズマ(ICP)にて超微粒ダイヤモンド(UltraNano-Crystalline Diamond, UNCD)膜の成長が可能となることを見出した。

そこで、マイクロ波表面波プラズマでは低温合成が可能<sup>[2]</sup>であることから、上記高周波プラズマでどこまで低温合成が可能なのか検証を行った。

## 2. 実験

本報告で使用した ICP-CVD 装置の概略図を Fig.1 に示す。成膜原料ガスとして H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar を用いて、使用する基板はダイヤモンド砥粒による傷つけ処理を行った Si ウェハとした。

## 3. 結果と考察

ダイヤの結晶性(ID/IG)に関して、ガス組成によって最適温度が変化する。H を多く含んだ組成ではより高温、O を多く含んだ組成ではより低温で結晶性が高くなり、それぞれの役割が温度によって異なることが判明した(Fig.2)。それらの特徴を活かすことで室温での合成も可能であることを確認した。プラズマの輻射熱によって基板温度はおよそ 200℃となり、200℃の低温での合成が可能であることを確認できたため、石英ガラスおよびアルカリガラス上への合成<sup>[2]</sup>を行い、膜剥がれを生じず膜成長することも確認できた。

詳細は当日報告する。

### 参考文献

[1]酒井 他. 日新電機技報 Vol. 63, No. 1 (2018.4) 35

[2] Kazuo TSUGAWA, et al. Hyomen Kagaku 2009, 30 (5), 267-272.

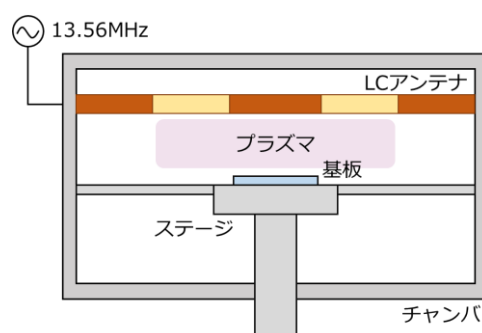


Fig.1. Schematic diagram of ICP- CVD

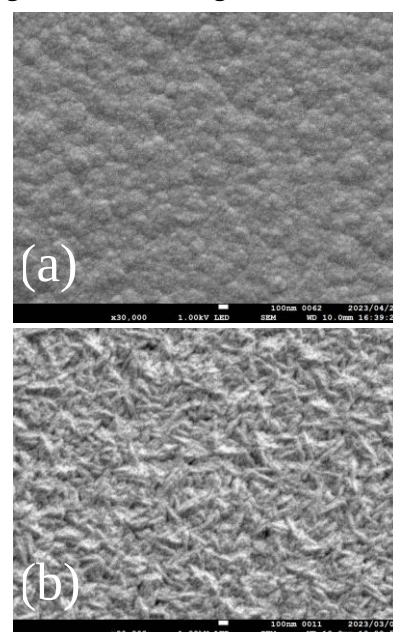


Fig.2. SEM image (a)low temperature, (b)high temperature



Fig.3. Successful growth of UNCD films on 500×200 mm glass substrate

## Parasitic deposition in microwave plasma chemical vapor deposition

David Vazquez-Cortes, Stoffel D. Janssens, and Eliot Fried.

Mechanics and Materials Unit, Okinawa Institute of Science and Technology, Graduate University.

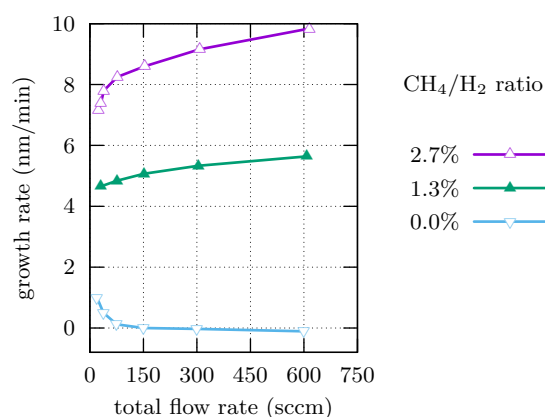
E-mail: vazquezcortes@oist.jp

Parasitic deposition on the walls of a chemical vapor deposition reactor is known to deplete growth precursors, thereby altering the intended gas-phase environment and potentially affecting both the growth rate and dopant incorporation in the deposited films [1].

Despite its potential impact, parasitic film formation during diamond deposition has been rarely addressed in the literature. Only a few studies—primarily those focused on the growth of isotopically pure [2] or doped diamond films [3]—have mentioned it, either directly or indirectly.

In this work, we present our findings on parasitic film formation on reactor walls during microwave plasma chemical vapor deposition of diamond. Visual inspection confirms the presence of a parasitic film on the reactor walls. The diamond growth rates, estimated via laser reflectance under varying flow rates at constant methane concentration and across different methane concentrations (as shown in Figure 1), can only be fully explained by accounting for the simultaneous growth of diamond and parasitic films.

We propose a simplified model of the growth process that incorporates both the growth of a diamond film and the growth of a parasitic film. This model successfully explains our experimental observations. Our findings have significant implications for doped diamond growth, as dopant depletion due to incorporation into parasitic films on the reactor walls may substantially reduce dopant incorporation efficiency in the diamond layer.



### References

- [1] Sandip Mazumder and Samuel A. Lowry, J. Cryst. Growth 224 (2001) 165–174.
- [2] Riku Kawase et al. Appl. Phys. Lett. 126 (2025) 074002.
- [3] Rozita Rouzbahani et al. Carbon 221 (2024) 118923.

## 915MHz マイクロ波プラズマ CVD を用いた大面積ウェハ作製

### Preparation of large diamond wafers by using 915MHz microwave plasma CVD

産総研<sup>1</sup>, TDC<sup>2</sup> ○山田 英明<sup>1</sup>, 茶谷原 昭義<sup>1</sup>, 新田 魁洲<sup>1</sup>, 嶋岡 毅紘<sup>1</sup>,  
高橋 有希子<sup>2</sup>, 赤羽 優子<sup>2</sup>

AIST<sup>1</sup>, TDC<sup>2</sup>, °Hideaki Yamada<sup>1</sup>, Akiyoshi Chayahara<sup>1</sup>, Kaishu Nitta<sup>1</sup>, Takehiro Shimaoka<sup>1</sup>,  
Yukiko Takahashi<sup>2</sup>, Yuko Akabane<sup>2</sup>

E-mail: yamada-diamond@asit.go.jp

複数の物性的優位性に基づいた様々な産業応用が期待されるダイヤモンドの研究開発が世界中で実施されていて、その結晶成長には大抵マイクロ波プラズマ CVD が利用されている。その技術思想や装置構成が考案された頃より、現在一般的に用いられる 2.45 GHz 帯の周波数だけでなく、915 MHz 帯を用いることによる成膜面積の拡大が提案されていた[1]。しかしながら、単結晶成長においては、基板サイズが数ミリ角程度の小片に止まってきたことから、単結晶基板面内の分布改善を試みた事例は殆ど無い。インチサイズに渡っては異種材料上の多結晶の結晶成長事例が多く[2]、これらのお大半で凡そ 50 kW若しくはそれ以上の電力を投入して 6 インチ程度の成膜面積を達成している。一方、ウェハとしての口径が拡大するには、成膜面積が確保されることは必要条件であって、十分条件ではない。

以上の背景から、915 MHz 帯の周波数を用いたホモエピタキシャル成長や、ウェハの反りなどの低減、その面積での研磨加工等の大面積化に必要な技術に取組み、915 MHz 帯の場合、投入電力が 25kW でも 6 インチの成膜領域に対応できることを見出した。通常、2.45 GHz 帯の場合は 6 kW の投入電力に対して 1-2 インチ程度の成膜領域であることから[3]、成膜領域のパワー効率として 2.25 (=9/4) 倍程度の向上に相当する。一方、十分なプラズマサイズが得られたとしても、インチサイズ以上のウェハを高温のプラズマに曝すため、ウェハの反りは小片基板よりも顕著に温度分布や不純物取り込み、成長表面の非一様性を生む。また、モザイクウェハ化においては過大な反りはウェハ化そのものを阻害する。更には、成長表面・膜厚の非一様性は、ウェハ化に必須となる平滑化加工において局所的な応力集中を生み、能率低下やウェハの破壊を引き起こす。これらを抑制しつつ大面積化に取り組んだ結果を報告する。

参考文献：[1] E. Sevilano and B. Williams, Diamond Films and Technology 8 (1998) 73. [2] For example, Y. F. Li, et al., Diamond Relat. Mater. 78 (2017) 67. [3] H. Yamada, et al., Diamond Relat. Mater. 87 (2018) 143.

謝辞：本研究の一部は、防衛装備庁が実施する安全保障技術研究推進制度(JPJ004596)、並びに国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (N E D O) の委託業務 (JPNP14004) の支援を受けたものである。

## Ir/sapphire 基板上へテロエピタキシャルダイヤモンドにおける二段階成長プロセスの検討

## Investigation of the two-step growth process for heteroepitaxial

## diamond on Ir/sapphire substrates

阪大院工<sup>1</sup>, Orbray(株)<sup>2</sup>○望月 梧生<sup>1</sup>, 毎田 修<sup>1</sup>, 金 聖祐<sup>2</sup>, アン ジェフリ<sup>2</sup>, 市川 修平<sup>1</sup>, 小島 一信<sup>1</sup>Osaka Univ.<sup>1</sup>, Orbray Co., Ltd.<sup>2</sup>○K. Mochizuki<sup>1</sup>, O. Maida<sup>1</sup>, S. -W. Kim<sup>2</sup>, J. M. A. Ang<sup>2</sup>, S. Ichikawa<sup>1</sup>, and K. Kojima<sup>1</sup>

E-mail: kouki.mochizuki@sfm.eei.eng.osaka-u.ac.jp

[はじめに]ダイヤモンドは、優れた物性を有することから、低消費電力・高効率な次世代パワー半導体デバイス材料として注目されており、近年ではエレクトロニクス応用を見据えた大面積単結晶の開発が進められている。我々はこれまでに、Ir/sapphire 基板上への(001)へテロエピタキシャル成長による大面積ダイヤモンド結晶の作製に関する報告を行ってきた[1]。その際、成長レートの向上を目的として原料ガスに窒素を添加したが、窒素は深い準位を形成するドナー不純物として作用することから、デバイス応用を考慮すると、窒素非添加かつ大面積な基板の成長技術が求められる。本報告では、初期成長時のみ窒素を添加し、その後アンドープ条件に切り替える二段階成長プロセスを適用して作製した(001)へテロエピタキシャルダイヤモンドに対して、ラマン分光およびカソードルミネッセンス(CL)分光測定を用いて結晶品質の評価を行った。

[実験]バイアス法による核形成処理を施した Ir(001)/sapphire(11 $\bar{2}$ 0)基板上に、マイクロ波プラズマ CVD 法によりメタン濃度 5.5%、基板温度 1000°C において(001)ダイヤモンド結晶を成長させた。成長開始後 5 時間は原料ガス中に窒素を 10 sccm 添加し、その後、原料ガスから窒素を除いた条件下で連続成長させることで、自立した窒素非添加ダイヤモンド結晶を作製した。作製した結晶を UV レーザー加工により切断し、表面処理を行ったのちに、得られた結晶断面((1 $\bar{1}$ 0)面)に対してラマン分光評価および CL 分光評価を行った。

[結果と考察]ラマンスペクトルからはダイヤモンドの対称性由来するピーク(Diamond-line)と NV<sup>0</sup> 蛍光が確認された(Fig. 1(a))。Diamond/Ir 界面近傍領域において NV<sup>0</sup> 蛍光強度と Diamond-line の FWHM についてマッピング測定を行ったところ、NV<sup>0</sup> 蛍光強度マッピング(Fig. 1(b))より窒素ドーピング層の膜厚が約 90  $\mu\text{m}$  であることが明らかになり、窒素添加条件下での平均成長レートが 18  $\mu\text{m}/\text{h}$  であることが算出された。また、窒素ドーピング層では NV<sup>0</sup> の分布に起因する縞状の蛍光強度分布が確認される一方で、アンドープ領域では確認されなかったことから、残留窒素の影響は小さいことが示された。同領域の結晶性を評価するために Diamond-line の FWHM マッピング評価(Fig. 1(c))を行ったところ、[001]方向とは異なる傾きを持つストライプ状構造が確認された。これらの構造は貫通転位に起因すると考えられ、特にアンドープ層と窒素ドーピング層とでストライプの傾きが変化することから、原料ガスから窒素を除くことによる成長モードの変化が示唆された。次に、自由励起子の発光強度を CL 分光測定により評価したところ(Fig. 2)、undoped/N-doped 界面を超えると自由励起子発光強度は増大することが確認された。これは、二段階成長によって形成されたアンドープ層において、結晶品質が向上していることを示唆している。以上の結果から、窒素ドーピング層とアンドープ層を組み合わせた二段階成長プロセスの有効性が示された。

[1] S.-W. Kim *et al.*, *Appl. Phys. Express* **14**, 115501 (2021).

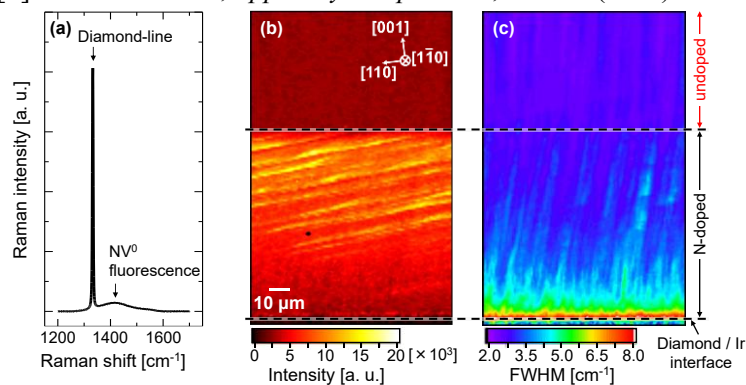


Fig. 1. (a) Raman spectrum obtained from N-doped region. (b) NV<sup>0</sup> fluorescence intensity and (c) diamond-line FWHM mapping measured near Diamond/Ir interface. The dotted lines in the figure indicate the interface between the undoped layer/nitrogen-doped layer and the Diamond/Ir interface.

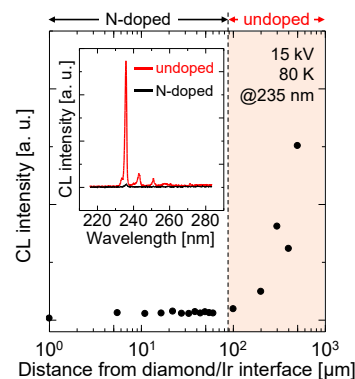


Fig. 2. Dependence of free exciton emission intensity on distance from the diamond/Ir interface. The inset shows CL spectra obtained from the undoped and nitrogen-doped layers.



# 大口径ダイヤモンド成長用 Ir/サファイア基板の 基板微傾斜による Ir 膜高品質化のメカニズムの解明

## Improved Quality of Ir Buffer Layer by Sapphire Substrate Misorientation for Large-Area Diamond Wafer Growth

佐賀大院理工<sup>1</sup>, 佐賀大シンクロトロン<sup>2</sup>, (株)ダイヤモンドセミコンダクター<sup>3</sup>

○(D)辻 政裕<sup>1</sup>, 江口正徳<sup>2</sup>, サハ ニロイ チャンドラ<sup>1</sup>, 嘉数 誠<sup>1,3</sup>

Dept. Electrical Electronic Eng., Saga Univ.<sup>1</sup>, Synchrotron Research Center, Saga Univ.<sup>2</sup>

Diamond Semiconductor Co., Ltd.<sup>3</sup>

(D)○Masahiro Tsuji<sup>1</sup>, Masanori Eguchi<sup>2</sup>, Niloy Chandra Saha<sup>1</sup>, Makoto Kasu<sup>1,3</sup>

E-mail: 23802001@edu.cc.saga-u.ac.jp

### 【序論】

ダイヤモンドは 5.47 eV のバンドギャップを有し、大電力・高効率パワー半導体として期待されている。我々は前回の応物で 3 インチ径のダイヤモンド成長用の Ir/サファイア基板を作製、基板の微傾斜による Ir 膜の高品質化を報告した。[1] しかし基板の微傾斜による Ir 膜の高品質化のメカニズムは未解明だった。そのため本研究ではジャスト基板、微傾斜基板上の Ir 膜を断面 TEM 観察しメカニズムを明らかにしたので報告する。

### 【実験方法と結果】

(11-20)面方位の 3 インチ径のサファイア基板上にスパッタ法で Ir 薄膜を堆積し、Ir 膜の断面 TEM 観察を行った。Fig.1 (a) はジャスト基板上の Ir 膜、Fig. (b) は[1-100]方向に 5° 微傾斜サファイア基板上の Ir 膜の断面 TEM 像である。

Fig.(a)ジャスト基板上の Ir 膜では矢印のように表面に対し 54.5° に伸びる帯状の欠陥が見られた。これは Ir[112]方向 (54.7°) に相当し、界面は(-1-11)面と分かった。他方、Fig.(b)の微傾斜基板上 Ir 膜ではバンチングしたステップ (矢印) が見られたが帯状欠陥は見られなかった。Fig.(a)の帯状欠陥は電子線回折より母結晶に対し双晶帯であることがわかった。ジャスト基板では双晶帯が発生するが、微傾斜基板上ではステップバンチングにより双晶帯の発生が抑制されることがわかった。

### 【まとめ】

大口径ダイヤモンド成長用イリジウム/サファイア基板を作製し、断面 TEM 観察から微傾斜基板では Ir 膜がステップバンチングすることで双晶帯の発生を抑制し高品質化することがわかった。

### 【参考文献】

[1] 辻 政裕, 嘉数誠 他, 2025 年春季応用物理学会, 14p-K403-1.

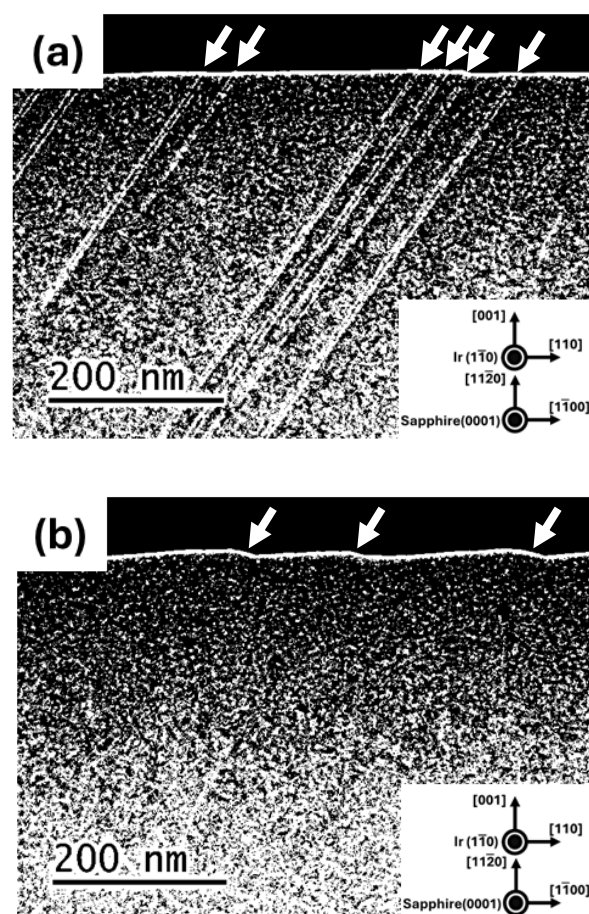


Fig.1 Cross-sectional TEM images of Ir layer deposited on (11-20) sapphire substrates. (a) just substrate, (b) 5° off substrate toward [1-100] direction.

## 超低損失 MOSFET 実現に資するダイヤモンドトレンチ{111}平坦側面の形成

### Formation of Diamond Trench {111} Flat Sidewalls for Ultra-Low-Loss MOSFETs

産総研<sup>1</sup>, 金沢大<sup>2</sup> ○長井 雅嗣<sup>1</sup>, 松本 翼<sup>2</sup>, 山崎 聡<sup>2</sup>, 徳田 規夫<sup>2</sup>, 春山 盛善<sup>1</sup>, 加藤 有香子<sup>1</sup>,  
吉岡 裕典<sup>1</sup>, 梅沢 仁<sup>1</sup>, 加藤 宙光<sup>1</sup>, 小倉 政彦<sup>1</sup>, 竹内 大輔<sup>1</sup>, 宮本 良之<sup>1</sup>, 牧野 俊晴<sup>1</sup>  
AIST<sup>1</sup>, Kanazawa Univ.<sup>2</sup>, °Masatsugu Nagai<sup>1</sup>, Tsubasa Matsumoto<sup>2</sup>, Satoshi Yamasaki<sup>2</sup>, Norio Tokuda<sup>2</sup>,  
Moriyoshi Haruyama<sup>1</sup>, Yukako Kato<sup>1</sup>, Hironori Yoshioka<sup>1</sup>, Hitoshi Umezawa<sup>1</sup>, Hiromitsu Kato<sup>1</sup>,  
Masahiko Ogura<sup>1</sup>, Daisuke Takeuchi<sup>1</sup>, Yoshiyuki Miyamoto<sup>1</sup>, Toshiharu Makino<sup>1</sup>  
E-mail: masatsugu-nagai@aist.go.jp

我々は、材料と構造の観点から究極の低損失 MOSFET として期待されるトレンチ型反転層チャネルダイヤモンド MOSFET の実現を目指している。現時点で反転層形成が可能なダイヤモンド表面は{111}面に限られるため、チャネル面となるトレンチ側面も{111}面であることが望ましい。しかし、従来のプラズマエッチング技術では、速度・選択性・異方性の制約により、{111}側面を有するダイヤモンドトレンチを上記 MOSFET に要求されるマイクロオーダーの深さで形成することは困難である。近年我々は、水蒸気雰囲気下で Ni 膜によりダイヤモンドを熱化学的にエッチングする独自技術（以下、「本技術」）の開発に成功した[1, 2]。本技術は、高速性、高選択性、結晶異方性、ダメージフリーといった優れた特徴を兼ね備えており、{111}側面を有するダイヤモンドトレンチの形成を容易にした[1, 2]。一方で、低界面準位密度の理想的な MOS 界面を形成し、ダイヤモンドの物性に基づく超高チャネル移動度を実現するためには、{111}側面の高い平坦性が不可欠である[3]。しかし、従来の標準的なエッチング温度である 950°C 以上では、トレンチ側面にサブミクロンスケール以上のマクロステップが形成されることが確認されており、側面平坦性の低さが大きな課題となっていた[2]。また、950°C 未満の温度条件における側面平坦性については、十分に調査されていなかった。本研究では、エッチング温度と側面平坦性の関係を系統的に調査することにより、マクロステップの形成を抑制し、高い側面平坦性を実現可能な温度条件の解明を目指した。

実験には、HPHT 単結晶ダイヤモンド(100)基板を用いた。まず、基板表面に正方形 Ni 膜 (100  $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m} \times 0.2 \mu\text{m}$ ) を堆積した。次に、加湿窒素 ( $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) アニールを 910, 920, 930, 940, 950, 1000°C で実施した。この工程では、ダイヤモンドの Ni 膜に接する箇所が熱化学的にエッチングされ、トレンチが形成される。最後に、酸洗浄を行い、Ni 膜を除去した。トレンチ側面の平坦性は、SEM（空間分解能: 3 nm）を用いて評価した。

実験の結果、940°C 以上の温度条件において、トレンチ側面にサブミクロンスケール以上のマクロステップの形成が確認された。これに対し、930°C 以下の温度条件においては、SEM 観察においてマクロステップが確認されない、ナノスケールで平坦なダイヤモンドトレンチ{111}側面の形成に成功した。本成果は、トレンチ型反転チャネルダイヤモンド MOSFET の実現に資する、極めて重要な知見と技術的基盤を提供するものである。次なる展開として、本技術によるダイヤモンドトレンチ形成におけるドーパントの影響について調査を進めている。当日は、本調査で得られた一部の結果についても紹介する予定である。

【参考文献】 [1] M. Nagai et al., Sci. Rep. 8 (2018) 6687. [2] M. Nagai et al., Diam. Relat. Mater. 103 (2020) 107713. [3] M. Nagai et al., Jpn. J. Appl. Phys. 58 (2019) SIIB08.

【謝辞】本研究の一部は、JSPS 科研費 (25K17954), NEDO プロジェクト (JPNP14004) および文部科学省プログラム (JPJ009777) の助成を受けたものである。

# 狭ギャップマイクロ波プラズマ CVD で形成した ナノプレートダイヤモンドに対するポストアニールの効果

## Effect of post-annealing on nano-plate diamond prepared by narrow gap microwave plasma CVD

阪大院工, °樋口 瑠洸、酒井 佑真、市川 達也、垣内 弘章、大参 宏昌

the Univ. of Osaka, °R. Higuchi, Y. Sakai, T. Ichikawa, H. Kakiuchi, and H. Ohmi

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

### 1. 緒 言

近年、バルクダイヤモンドにはない種々の魅力的な特性が期待されるナノプレートダイヤモンド(np-D)に注目が集まっている。しかし、従来のマイクロ波プラズマ CVD 法を使用した np-D 合成では、合成にかかるエネルギー効率が低いという問題がある。我々は、狭い基板-電極間の空間に局在生成したマイクロ波プラズマを利用する狭ギャップマイクロ波プラズマ CVD 法を用いたダイヤモンド合成法を提案し、基板温度を調整することで np-D が形成されることを、これまでに報告してきた[1]。今回は、np-D 形成と同時に膜中に形成される非ダイヤモンド成分の除去に向け、ポストアニールの検討を行ったので、その結果について報告する。

### 2. 実験方法

np-D の成膜には、ダイヤモンド砥粒の懸濁液中で超音波傷付け処理を行った p 型 Si (100)を基板に用いた。プロセスガスとして水素 600 sccm、CH<sub>4</sub> 4.2 sccm で供給し、プロセス圧力を 100–140 Torr に設定した。2.45 GHz のマイクロ波を投入電力 250 W で印加し、Mo 製円柱電極と基板間の 1 mm のギャップにプラズマを生成した。成膜時間を 30 分とし、その間、基板温度が 1030–1080°C となる様に調整し np-D を形成した。今回非ダイヤモンド成分の除去のため、550–580°C での大気アニール、ならびに水素プラズマアニールを検討した。大気アニールは、Si 基板上 np-D 膜、および Si 基板を取り除いた np-D 自立膜の 2 種類で行った。形成した膜の形態は、走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)で、形成物と膜質を顕微ラマン分光法で分析した。

### 3. 結果及び考察

Fig. 1 に Si 基板上に形成された np-D 膜 (as-depo 膜) と 2 時間大気アニール後の np-D 膜の表面 SEM 像と膜外観を示す。膜外観から、大気アニールを行うことで、黒色を呈していた as-depo 膜が、白色化していることが分かる。さらに、表面 SEM 像から、as-depo 膜では、np-D 構造が確認されるが、アニール後はプレート構造が減少している様子が確認できる。また、Fig.2 に示したラマンスペクトルから、as-depo 膜では非ダイヤモンド成分由来ピークが顕著であるが、大気アニール後試料では、1332 cm<sup>-1</sup> のダイヤモンドに由来するピークのみが見られた。これは、ダイヤモンドと非ダイヤモンド成分では、酸化耐性に大きな差があるためであり、プレート状構造の形成に非ダイヤモンド成分が大きく関与していることが示唆される。

### 4. 結 言

簡便なポストアニールにより、np-D 膜中に含まれる非ダイヤモンド成分の除去が可能になった。アニール条件の最適化、ならびに水素プラズマアニールの効果は当日述べる。

[1] 樋口 他, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会

講演予稿集, 14p-K403-6

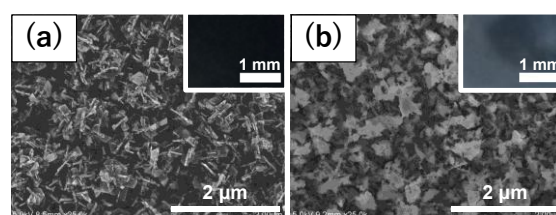


Fig.1 Surface SEM images of (a) as-depo film and (b) aft. post-annealing film. (inset : film appearance)

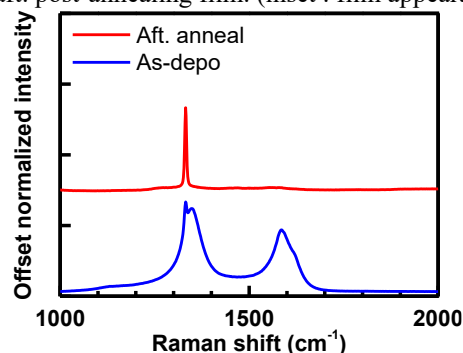


Fig. 2 Raman spectra



## 同軸型アークプラズマ成膜法を用いたダイヤモンド粉末への窒素ドーパダイヤモンド被膜による導電性付与とその応用

### Imparting Conductivity to Diamond Powder with Nitrogen-doped Conductive Nanodiamond Coating by Coaxial Arc Plasma Deposition and Its Applications

九大院総理工<sup>1</sup>, 東京高専<sup>2</sup>

○(M2C)渡辺 観侃<sup>1</sup>, (M2)御園 樹<sup>1</sup>, 檜木野 宏<sup>1</sup>, 城石 英伸<sup>2</sup>, 吉武 剛<sup>1</sup>

Interdiscip. Grad. Sch. Eng. Sci., Kyushu Univ.<sup>1</sup>, Natl. Inst. Technol., Tokyo Coll.<sup>2</sup>

○Akinao Watanabe<sup>1</sup>, Itsuki Misono<sup>1</sup>, Hiroshi Naragino<sup>1</sup>, Hidenobu Shiroishi<sup>2</sup>, Tsuyoshi Yoshitake<sup>1</sup>

E-mail: akinao\_watanabe@kyudai.jp

#### 1. 背景

ダイヤモンドナノ粒子 (ND) は、高い化学的安定性、硬度、生体適合性を有しており、電気化学的エネルギー貯蔵やドラッグデリバリーなど様々な分野での応用が期待されている<sup>1</sup>。導電性ダイヤモンド粉末を用いることで、多様な形状やフレキシブルなダイヤモンド電極を作製できる<sup>2</sup>。同軸型アークプラズマ成膜法 (CAPD 法) は成膜速度 400 nm/min にて水素を含まないナノダイヤモンド膜を成膜可能である。さらに、アークプラズマ蒸着源の台数を増やすことで大面積へのプラズマ照射も可能である<sup>3</sup>。以上より、CAPD 法は実用的な作製方法として期待される。これまでに、CAPD 法を用いて 550°C で成膜を行うことで導電性を有する undoped ナノダイヤモンド (quenched-produced diamond: Q-dia) 薄膜の作製に成功している<sup>4</sup>。CAPD 法で作製する Q-dia 薄膜は、ナノダイヤモンド相とアモルファスカーボン相から構成され、このアモルファスカーボン相が導電性を担う。本研究では CAPD 法を用いて絶縁性ダイヤモンド粉末の表面に Q-dia 層を成膜した導電性ダイヤモンド粉末の作製を目的とした。加えて、作製温度の変化、Q-dia 層への窒素ドーピングにより、導電性ダイヤモンド粉末の導電性向上を目指し、その応用可能性についても検討した。

#### 2. 実験方法

原料となる絶縁性ダイヤモンド粉末はトーメイダイヤ社製 (平均粒径 200 nm) を用いた。CAPD 装置のターゲットにはグラファイトロッド (4N) を使用し、繰り返し周波数 5 Hz、真空下 ( $<10^{-4}$  Pa) において、加熱したシャーレ内 (回転速度 15 rpm) の粉末にプラズマを照射した。2500 pulse 毎に粉末をチャンバから取り出し攪拌を行い、合計 30000 pulse のプラズマを照射した。作製温度は室温、200、375、550°C とした。窒素雰囲気下 (0.01 Pa) においても同様に作製した。導電性粉末作製後、加圧形成を行った試料の電気抵抗値を測定し、その寸法から見かけの抵抗率を算出した。

#### 3. 結果と考察

プラズマ照射回数の増加に伴い、攪拌後の粉末の黒色化が進行した。この黒色化はアークプラズマ照射により形成された Q-dia 層に由来するものであり、表面層の成膜が均一に行われたことを示唆している。Fig. 1 に各放電回数における導電性ダイヤモンド粉末の見かけの電気抵抗率を示す。プラズマ照射前の原料粉末の見かけの抵抗率は  $1.6 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$  以上であった。30000 pulse 照射後の抵抗率は、作製温度が室温から 550°C に上昇するのに伴い  $1.6 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$  から  $7.0 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$  に減少した。加えて、Q-dia 層への窒素ドーピングにより、 $2.2 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$  に減少した。作製温度の上昇に伴う抵抗率の減少はアークプラズマ照射により形成された Q-dia 層内のアモルファスカーボンに含まれる  $\text{sp}^2$  炭素の割合の増加が要因であると考えられる。また、窒素ドーピングによる抵抗率の減少は、窒素がドーパントとして機能しているためと考えられる。当日は、作製した導電性ダイヤモンド粉末の化学結合状態やその応用についても議論する。

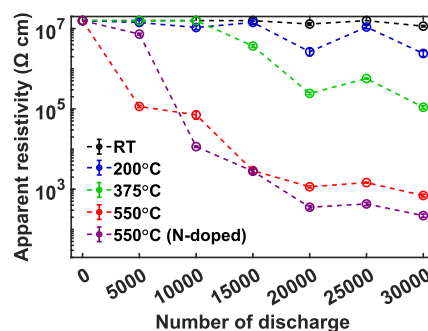


Fig. 1 Electric resistivity of conductive diamond powders fabricated at different temperatures as a function of discharge number.

#### 参考文献

[1] T. Kondo et al., *J. Appl. Phys.* **113**, 214307 (2013), [2] T. Kondo et al., *Electrochem. Commun.* **13**, 1546-1549 (2011), [3] T. Yoshitake, *Materia Japan* **49**, 317 (2010), [4] Sreenath M. V. et al., *AIP Advanced* **12**, 085007 (2022).



## 高温電気化学測定におけるホウ素ドーパダイヤモンド電極の 参照電極としての有用性

### Use of Boron-doped Diamond Films as Reference Electrode in High-temperature Electrochemical Measurements

九州大<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>, °井口 誠大<sup>1</sup>, 稲葉 優文<sup>1</sup>, 大曲 新矢<sup>2</sup>, 檜木野 宏<sup>1</sup>, 中野 道彦<sup>1</sup>, 末廣 純也<sup>1</sup>

Kyushu Univ.<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>, °Seidai Inokuchi<sup>1</sup>, Masafumi Inaba<sup>1</sup>,

Shinya Omagari<sup>2</sup>, Hiroshi Naragino<sup>1</sup>, Michihiko Nakano<sup>1</sup>, Junya Suehiro<sup>1</sup>

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

近年、化学的な安定性や電位窓の広さから導電性ダイヤモンド電極を電気化学計測の作用電極に利用する研究が示されている[1]。我々は、超臨界・亜臨界といった高温・高圧の系での電気化学測定にダイヤモンド電極を用いることを検討している[2]。このような系は、高い化学反応性や分解性があるため、それらの産業応用が進んでいるが、一方で、これらの反応場の分析には、分光学的手法や反応生成物を分析する手法などに限られており、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[3]。本報では、高温・高圧下での電気化学測定において、ホウ素ドーパダイヤモンド(BDD)電極を参照電極に用いることが可能かどうかを標準的な参照電極であるAg/AgClと比較検討した。Ag/AgCl電極といった従来の参照電極は、電極表面での化学反応により電位を維持しているため、基準電位に温度依存性があり、また、高温・高圧下では、内部液の蒸発や電極材料の劣化が生じる可能性がある。BDD電極とAg/AgCl電極を参照電極に用いて、一般的な電子酸化還元反応を示すフェロシアン/フェリシアン化物イオン( $\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ )を対象としたサイクリックボルタンメトリー(CV)を温度を変化させて行った。

作用電極にグラッシカーボン電極(GCE)、補助電極にPt線、参照電極にAg/AgCl電極あるいはBDD電極を用いた。GCEは測定前に1  $\mu\text{m}$  研磨用ダイヤモンドで表面研磨を行った。BDD電極はSi基板上に形成した膜厚1  $\mu\text{m}$  程度の多結晶ダイヤモンドであり、抵抗率は1-5  $\text{m}\Omega\text{ cm}$ である。腰高シャーレに2 mMのフェロシアン化カリウム( $\text{K}_4\text{Fe}[(\text{CN})_6]$ )を含む0.1 Mの硫酸ナトリウム溶液を入れ、シャーレ内水溶液の温度を25、50、75°Cにした後、サイクリックボルタンメトリー(CV)により $\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ の酸化還元特性を取得した。

Ag/AgCl電極とBDD電極をそれぞれ参照電極に用いた時の、サイクリックボルタモグラムを図1に示す。Ag/AgCl電極では(図1(a))、溶液の温度上昇に伴って半波電位が卑電位方向にシフトした(25°C, 0.23V; 50°C, 0.18V; 75°C, 0.13V)。BDD電極の場合(図1(b))、温度上昇に伴う半波電位のシフトはほとんど生じなかった(25°C, 0.11V; 50°C, 0.10V; 75°C, 0.11V)。これは、BDD疑似参照電極は液間電位差を生じない構造であるため、Ag/AgCl電極のような温度による液間電位差の変動を回避できることに起因すると考えられる。加えて、BDDの生来の化学的な安定性や、表面の一部が酸素終端化していることによる反応性の低さにも起因すると考えられる。以上の結果から、高温電気化学測定においてBDD電極を参照電極として利用可能であり、また、Ag/AgClよりも基準電位の温度依存性が非常に小さいことが示された。

#### 参考文献

[1] 榮長 泰明ら, *J. Appl. Electrochem* **40**, 1807-1816(2010)

[2] 井口 誠大ら, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会(2024), 19p-B3-17.

[3] K. Sue et al., *J. Supercrit. Fluids* **28**, 287 (2004).

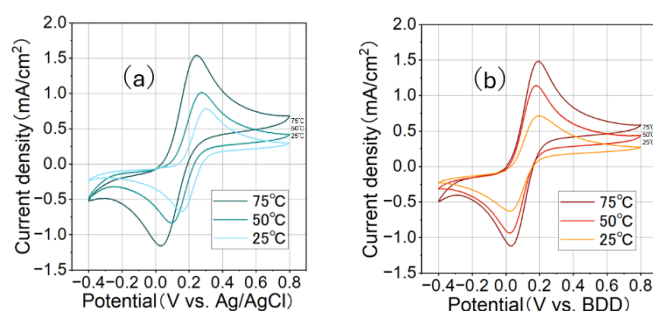


Fig. 1. Cyclic voltammograms with (a) Ag/AgCl and (b) BDD reference electrodes at 25, 50, and 75°C.

# チタン製医療機器への応用を目指した ナノダイヤモンド膜に対するプラズマ処理による濡れ性制御 Plasma Treatment-driven Wettability Control of Nanodiamond Films for Application to Titanium Medical Implants

九大院総理工<sup>1</sup>, 佐世保高専<sup>2</sup>

○(M2) 生山 也真登<sup>1</sup>, 檜木野 宏<sup>1</sup>, (M2) 御園 樹<sup>1</sup>, (M1) 楼 厲寧<sup>1</sup>, A. Z. Ahmed<sup>1</sup>, 竹市 悟志<sup>2</sup>, 吉武 剛<sup>1</sup>

IGSES Kyushu Univ.<sup>1</sup>, NIT Sasebo Coll.<sup>2</sup>

○Yamato Ikiyama<sup>1</sup>, Hiroshi Naragino<sup>1</sup>, Itsuki Misono<sup>1</sup>, Lining Lou<sup>1</sup>, A. Z. Ahmed<sup>1</sup>, Satoshi Takeichi<sup>2</sup>, and Tsuyoshi Yoshitake<sup>1</sup>

\*E-mail: yamato\_ikiyama@kyudai.jp

## 背景

チタンは、高い耐腐食性、軽量性、生体適合性といった特徴を持ち歯科インプラント、人工関節などの医療機器として幅広く使用されている<sup>[1,2]</sup>。一方、インプラントとしての長時間の使用により腐食が発生し、破損のきっかけとなる可能性が報告されている<sup>[2]</sup>。ダイヤモンド膜や DLC 膜といった炭素原子から構成される表面コーティング技術により、生体適合性、耐腐食性、化学安定性を高めることが可能である<sup>[3,4]</sup>。これらの炭素系材料は、表面処理による濡れ性の制御により更なる細胞接着性のコントロールが可能であり、表面を親水化することにより細胞接着性の向上が確認されている<sup>[4,5]</sup>。ダイヤモンド膜は DLC 膜と比較して耐腐食性、耐久性、化学安定性に優れる<sup>[4]</sup>。しかし、従来の成膜方法では基板温度が 800°C 以上に達するため、チタンとダイヤモンドの熱膨張係数の差により剥離が生じる。そこで、本研究では室温においてナノダイヤモンド(quenched-produced diamond: Q-dia)膜の形成が可能な同軸アークプラズマ成膜(CAPD)法を採用した<sup>[5]</sup>。これまでの研究では、チタン基板上に臨界剥離荷重 48 N という高い密着性を示す Q-dia 膜が得られている<sup>[6]</sup>。広い範囲において Q-dia 膜の濡れ性の制御が可能となれば、細胞接着性をコントロールし医療機器への応用が期待される。本研究では、プラズマ処理により Q-dia 膜の剥離なく表面濡れ性の制御を目指した。

## 実験方法

成膜に先立ち、CAPD 装置に備え付けたアルゴンプラズマガンによりチタン(TP340, 10×10×t1 mm)基板表面のエッチング処理を行い自然酸化膜を除去した。続いて、真空状態を維持したままグラファイトターゲットを用いた CAPD 法により Q-dia 膜をチタン基板上に成膜した。成膜後、Q-dia 膜表面に O<sub>2</sub> プラズマ処理を行った。接触角測定は、未処理のチタン基板(Bare Ti)、処理なしの Q-dia 膜(As-deposited Q-dia)、O<sub>2</sub> プラズマ処理を施した Q-dia 膜(O<sub>2</sub> plasma-treated Q-dia)に対し液滴法による静的接触角測定および θ/2 法による解析を行い濡れ性を比較した。

## 結果と考察

Figure 1 に Bare Ti, As-deposited Q-dia, O<sub>2</sub>-plasma treated Q-dia の超純水に対する接触角を示す。As-deposited Q-dia の接触角は 50 deg であり親水性(< 90 deg)を示した。一方で、O<sub>2</sub>-plasma treated Q-dia の接触角は 5 deg 以下であり、超親水性表面(< 10 deg)が得られた。以上の結果より、O<sub>2</sub> プラズマ処理により膜の剥離なく超親水性表面を有する Q-dia 膜の作製に成功した。O<sub>2</sub> プラズマ処理により超親水性が得られたのは、カルボニル(=O)基やヒドロキシ(-OH)基などの酸素含有表面終端官能基が形成され、Q-dia 膜の表面自由エネルギーが増加したためと考えられる。膜表面の超親水化は細胞接着の向上に寄与し、医療用インプラントへの応用が期待される。疎水性側への制御や表面の化学結合状態は本発表にて報告する予定である。

## 参考文献

[1] A. Cumont *et al.*, *Func. Dia.* **1**, 1 (2021), [2] J. Souza *et al.*, *Metal* **10**, 1272 (2020), [3] R. Shah *et al.*, *Surf. Coat. Tech. Int.* **487**, 131006 (2024), [4] R. Zhang *et al.*, *Func. Dia.* **2**, 204 (2022), [5] L. Osman *et al.*, *Appl. Phys. Express* **16**, 075501 (2023). [6] L. Osman *et al.*, *Appl. Phys. Express* **16**, 075501 (2023).

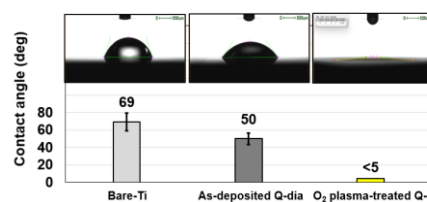


Fig. 1 Water contact angle on bare Ti substrate, as-deposited Q-dia, and O<sub>2</sub>-plasma treated Q-dia films. Error bars indicate standard deviation.

# Developing nickel-catalyzed graphene/diamond heterostructures for MEMS applications

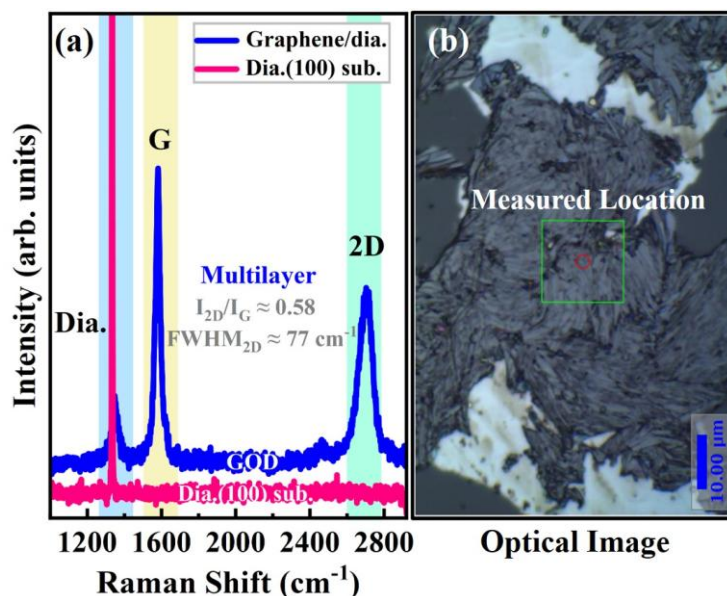
National Institute for Materials Science

°(P) Guo Chen, Wen Zhao, Zhaozong Zhang, Satoshi Koizumi, and Meiyong Liao\*

E-Mail: CHEN.Guo@nims.go.jp

Microelectromechanical systems (MEMS) demand materials that not only possess excellent mechanical strength and thermal stability, but also provide high electrical and optical performance [1-3]. Single-crystal diamond (SCD) is an ideal material owing to its extreme hardness, chemical inertness, and exceptional thermal conductivity [4-5]. However, its insulating nature limits its functionality in active sensing. In contrast, graphene—a two-dimensional (2D) material—exhibits outstanding electrical conductivity, carrier mobility, and broadband optical absorption, but relies heavily on substrate support in device applications. By integrating graphene with diamond, a graphene-on-diamond (GOD) heterostructure could offer a platform combining the superior mechanical and thermal properties of diamond with the multifunctionality of graphene. However, to date, MEMS devices based on GOD structures have not yet been successfully fabricated. This all-carbon technology holds great promise for next-generation MEMS sensors that require both mechanical durability and multifunctional responsiveness.

In this work, we achieved the in-situ growth of graphene on diamond (100) substrates via rapid thermal annealing (RTA) at 950°C for 2 minutes, as an initial step towards the fabrication of GOD heterostructures for MEMS sensor applications. Thin nickel films (10 to 60 nm) were deposited on diamond substrates by an E-gun evaporator and served as catalytic layers for graphene growth. After annealing, Ni films were chemically removed using aqueous iron (III) chloride (FeCl<sub>3</sub>) solution. As shown in **Fig. 1**, Raman spectrum of the GOD sample exhibited prominent G (~1580 cm<sup>-1</sup>), 2D (~2700 cm<sup>-1</sup>), and diamond (~1332 cm<sup>-1</sup>) peaks, confirming the successful formation of layered graphene on diamond. The full width at half maximum (FWHM) of the 2D band was approximately 77 cm<sup>-1</sup>, and the I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> intensity ratio was about 0.58, indicating that the graphene layers formed on the diamond substrate consisted of multilayer graphene. Raman spectrum (bottom) of the bare diamond (100) substrate was measured as a reference for comparison. These results offer great potential for robust and multifunctional diamond MEMS sensing devices.



**Fig. 1.** (a) The Raman spectra of diamond (100) substrate (bottom) and the graphene/diamond heterostructure (top). (b) The optical image of the measured location of graphene layers on diamond.

## References

- [1] G. Chen, M. Liao, et.al, *Acc. Mater. Res.* 5, 9, 1087–1096 (2024)
- [2] G. Chen, M. Liao, et.al, *Appl. Phys. Express.* 17, 021001 (2024)
- [3] G. Chen, M. Liao, et.al, *Diam. Relat. Mater.* 138, 110240 (2023)
- [4] G. Chen, M. Liao, et.al, *Proc. TRANSDUCERS 2023*, pp. 2185-2188 (2023)
- [5] M. Liao, et.al, *Adv. Mat.* 22, 5393 (2010)



# 熱フィラメント CVD 法により成長した ホモエピタキシャルダイヤモンド膜中の応力

## Stress in homoepitaxial diamond films grown by HFCVD

金沢大<sup>1</sup>, <sup>○</sup>市川 公善<sup>1</sup>, 小林 和樹<sup>1</sup>, 松本 翼<sup>1</sup>,

林 寛<sup>1</sup>, 猪熊 孝夫<sup>1</sup>, 山崎 聡<sup>1</sup>, 徳田 規夫<sup>1</sup>

Kanazawa Univ.<sup>1</sup>, <sup>○</sup>Kimiyoshi Ichikawa<sup>1</sup>, Kazuki Kobayashi<sup>1</sup>, Tsubasa Matsumoto<sup>1</sup>, Kan Hayashi<sup>1</sup>,

Takao Inokuma<sup>1</sup>, Satoshi Yamasaki<sup>1</sup>, Norio Tokuda<sup>1</sup>

E-mail: kimiyoshi-ichikawa@se.kanazawa-u.ac.jp

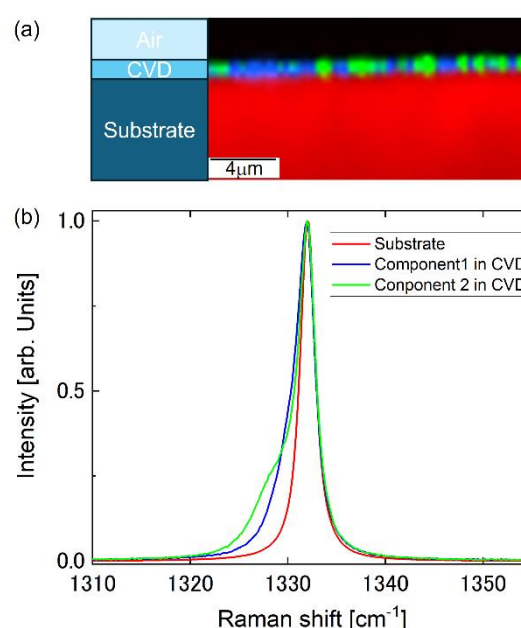
熱フィラメント化学気相成長 (HFCVD) 法は、成膜面積に制限がなく、p 型または n 型のドーピングが可能であり、エピタキシャルダイヤモンドウェーハの製造に向けた有望な手法として注目されている。金属不純物の導入によってエピタキシャルダイヤモンド中の転位を低減できる能力が実証されていることから、さらにウェーハの製造としてのポテンシャルは、高いと考えられる。一方で、その転位低減メカニズムは未だ解明されていない。この金属不純物導入の転位低減においてエピタキシャルダイヤモンド中の応力が重要な役割を果たしていると考えられている。本研究では、この転位低減メカニズムを理解することを目的とし、HFCVD 法で作製したホモエピタキシャルダイヤモンド膜における成長条件と応力の関係を調査した。

ホモエピタキシャル成長には、HPHT Ib 型 (111) ダイヤモンド基板を用いた。成長条件は、Ta (タンタル) フィラメント温度 3000℃、全圧 4kPa、基板温度 1000℃であった。メタン濃度を 0.35% から 1.40% の間で変化させ、膜応力への影響を調査した。成長した膜の応力分布は、ラマン分光イメージングを用いて評価した。

図 1 にメタン濃度 0.7% で成長させたサンプルのラマンイメージングの結果を示す。図 1(a) は、基板とホモエピタキシャル層の両方を含む断面で測定された強度マップである。スペクトル全体のデータからピーク形状を 3 種類に分類し、色分けしている。図 1(b) は、それぞれの色に対応する代表的なスペクトルである。赤色のピークが基板に、青色と緑色の

ピークがホモエピタキシャル層に対応する。HFCVD 法で成長させた (111) ホモエピタキシャル層の応力は、HPHT 基板に対して引張応力であることがわかる。特に、図 1(b) の緑色と青色のスペクトルに示されるように、メインピークの低波数側にショルダー (肩) 成分が存在する。このショルダー成分にのみ着目すると、緑色と青色のスペクトルでは、それぞれ約 1.2 GPa と 1.4 GPa の引張応力が導入され、図 1(a) からそれらが局所的に存在していることが分かった。応力値はメタン濃度に依存し、0.35% の条件では約半分の 0.6 GPa であった。これらの応力値と、その不均一な分布がどのような起源を持つか、転位低減にどのように影響するかについて議論する予定である。

This work was partially supported by Kanazawa University CHOZEN Project 2022, Program for Forming Japan's Peak Research Universities (J-PEAKS), JKA Foundation and JSPS KAKENHI (grant number 23K13543).



**Figure 1 (a) A diamond Raman peak intensity map measured across a cross-section containing both the substrate and homoepitaxial layer. (b) Raman spectra corresponding to each color in (a)**



## 水素濃度が異なるリンドーブ n 型ダイヤモンド膜の カソードルミネッセンスの比較

### Comparison of cathodoluminescence of phosphorus-doped n-type diamond films with different hydrogen concentrations

物材機構<sup>1</sup>, 九州工大工<sup>2</sup> °片宗 優貴<sup>1,2</sup>, 井下 智史<sup>1,2</sup>, 和泉 亮<sup>2</sup>,  
寺地 徳之<sup>1</sup>, 渡邊 賢司<sup>1</sup>, 小泉 聡<sup>1</sup>

NIMS<sup>1</sup>, Kyushu Inst. Technol.<sup>2</sup>, °Yūki Katamune<sup>1,2</sup>, Satoshi Inoshita<sup>1,2</sup>, Akira Izumi<sup>2</sup>,

Tokuyuki Teraji<sup>1</sup>, Kenji Watanabe<sup>1</sup>, and Satoshi Koizumi<sup>1</sup>

E-mail: katamune@ele.kyutech.ac.jp

n 型ダイヤモンドはリンドーピングにより実現されており, これまでに種々の電子デバイスに適用され [1], 近年では量子デバイス向けのダイヤモンド格子欠陥の電荷状態制御への利用も検討されている. リンドーピングには結晶の高純度・高品質化が必須であり, 不純物としては補償欠陥であるホウ素アクセプタのほか水素の低減が要であると考えられている [2, 3]. しかしながら, 膜中の水素とリンドナーの関係には不明な点が多い. 本研究では, n 型ダイヤモンド中のリンドナーへの水素の影響を探るため, 水素濃度が異なるリンドーブダイヤモンド膜を作製し, カソードルミネッセンス (CL) 法により結晶品質及び不純物状態を調査したので報告する.

リンドーブダイヤモンド膜の成長は熱フィラメント CVD 法によりダイヤモンド(111)基板上行った [4]. 原料ガスはメタン濃度 0.1, 0.2%, リン濃度 (P/C) 0.1%とした. 成長膜の元素分析を二次イオン質量分析 (SIMS) 測定により行い, 電気的特性をホール効果測定により評価した. CL 測定では試料を 60 度傾斜させてスペクトルを取得した.

今回, メタン濃度を変化させることで水素を $\sim 10^{18}$ ,  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  含む n 型リンドーブ膜 ([P]:  $3\text{--}5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) が得られた. 図 1 にこれらのリンドーブ膜の CL スペクトルを示す. いずれの試料においても高品質結晶でみられるリンドナーに関連した束縛励起子発光ピークが観測され, これは格子置換位置にリン原子が存在することを示している. 水素濃度 $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の試料では応力・歪みに起因する長波長側へのピークシフトがみられた. これより高濃度の水素は応力・歪みを誘起する欠陥に伴って存在することが考えられる.

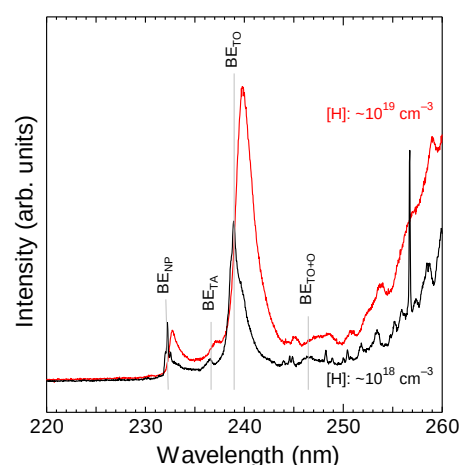


Fig. 1 Cathodoluminescence spectra of phosphorus-doped diamond films with different hydrogen concentrations.

[1] S. Umezawa, Mater. Sci. Semicon. Proc. 78, 147 (2018).

[2] Koizumi, *et al.*, Phys. Stat. Sol. (a) 203, 3358 (2006).

[3] H. Kato, *et al.*, Diamond Relat. Mater. 16, 796 (2007).

[4] Y. Katamune, *et al.*, Appl. Phys. A 126, 879 (2020).

本研究の一部はJSPS 科学研究費(22K14478)及びNIMS 連携拠点推進制度の支援を受けて行われた.

## ***tert*-butylphosphineを用いたn型ダイヤモンドの電子移動度評価**

### ***Evaluation of electron mobility in phosphorus-doped diamond synthesized with tert-butylphosphine***

京大化研<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>, 金沢大<sup>3</sup>, 京大CSR<sup>4</sup> °(M2)中川 大夢<sup>1</sup>, 川瀬 凜久<sup>1</sup>, 川島 宏幸<sup>1</sup>,

森岡 直也<sup>1,4</sup>, 加藤 宙光<sup>2</sup>, 徳田 規夫<sup>3</sup>, 山崎 聡<sup>3</sup>, 小倉 政彦<sup>2</sup>, 牧野 俊晴<sup>2</sup>, 水落 憲和<sup>1,4</sup>

Kyoto Univ.<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>, Kanazawa Univ.<sup>3</sup>, CSR<sup>4</sup>, °Hiromu Nakagawa<sup>1</sup>, Riku Kawase<sup>1</sup>,

Hiroyuki Kawashima<sup>1</sup>, Naoya Morioka<sup>1,4</sup>, Hiromitsu Kato<sup>2</sup>, Norio Tokuda<sup>3</sup>,

Satoshi Yamasaki<sup>3</sup>, Masahiko Ogura<sup>2</sup>, Toshiharu Makino<sup>2</sup>, Norikazu Mizuochi<sup>1,4</sup>

E-mail: Nakagawa.hiromu.78w@st.kyoto-u.ac.jp

ダイヤモンドは高性能なパワー半導体デバイスや、量子センサなどの量子情報デバイスの材料として期待されている。特にn型ダイヤモンドの高品質化は、それらのデバイスの性能向上にとって重要である。n型ダイヤモンドはリンを添加して得られるが、一般にリンドーブダイヤモンドの合成には、毒性・爆発性が極めて高いホスフィンがリン原料に用いられ、安全性確保に大きなコストがかかる。我々は、ホスフィンに比べて毒性・爆発性が低い*tert*-butylphosphine (TBP) を用いてリンドーブダイヤモンドの合成を行い、これに含まれる窒素-空孔 (NV) 中心の長い電子スピンコヒーレンス時間 ( $T_2 = 2.23$  ms)、及びTBPを用いて合成したリンドーブダイヤモンドでは最高の電子移動度 ( $580 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , リン濃度  $3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ ) を得ることができた<sup>[1]</sup>。本研究では、リン濃度の異なる試料を合成し、TBPを用いてリンをドーブしたダイヤモンドにおける電子移動度を調べた。

ダイヤモンド試料は、水素、メタン、TBPを原料ガスに用いて、ARIOS社製のマイクロ波プラズマCVD装置で合成した。合成にはIb型(111)面HPHTダイヤモンド基板を用い、<sup>12</sup>Cの安定同位体メタンを用いて、リン濃度の異なる複数の試料を作製した。電子移動度は、ホール効果測定を行って算出した。今回、リン濃度が  $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  程度と見積もられた試料では、室温における移動度が  $183 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度と見積もられた。これまでTBPを用いて合成されたn型ダイヤモンドにおいて<sup>[1,2]</sup>、ホスフィンを用いて合成した試料で得られた電子移動度<sup>[3,4,5]</sup>に匹敵する値が、同程度のリン濃度で得られてきており、TBPを用いても高品質なn型ダイヤモンドが合成可能であることを示唆していると期待される。講演では、移動度に対するリン濃度依存性等について、議論する。

【謝辞】本研究は主にCREST (No. JPMJCR23I5)の支援を受け、部分的に MEXT QLEAP (JPMXS0118067395)、京大化研国際共同利用・共同研究(2025-74, 2025-75)、JST ASPIRE (JPMJAP24C1)の支援を受けた。

【文献】[1] R. Kawase, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **126**, 074002(2025).

[2] H. Kato, W. Futako, S. Yamasaki, and H. Okushi, *Diam. Relat. Mater.*, **14**, 340 (2005).

[3] S. Koizumi, T. Teraji, and H. Kanda, *Diam. Relat. Mater.*, **9**, 935 (2000).

[4] M. Katagiri, J. Isoya, S. Koizumi, and H. Kanda, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 6365(2004).

[5] H. Kato, M. Ogura, T. Makino, D. Takeuchi, S. Yamasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 142102(2016).

# 高濃度 B イオン注入ダイヤモンドの結晶性と電気特性に対する 注入時基板温度の影響

## Crystallinity and Electrical Properties of Heavily B-doped Diamond Depending on Substrate Temperatures Implanted at High Temperatures

<sup>1</sup> 神奈川大理, <sup>2</sup> 北大院工 <sup>○</sup>星野 靖<sup>1</sup>, 今村 海哉<sup>1</sup>, (P) 関 裕平<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Kanagawa Univ., <sup>2</sup> Hokkaido Univ. <sup>○</sup>Yasushi Hoshino, Kaiya Imamura, and Yuhei Seki  
E-mail: [yhoshino@kanagawa-u.ac.jp](mailto:yhoshino@kanagawa-u.ac.jp)

### 研究背景

ダイヤモンドを半導体デバイスとして応用していくには、不純物のドーピング制御は不可欠である。現在、ダイヤモンドのデバイス開発においては、CVD 成膜と同時に不純物ドーピングを行う手法が主流になっており、p 型不純物としては B、n 型不純物としては P の CVD ドーピングが実現している。一方、イオン注入による不純物ドーピングは、特定の領域に決まった濃度で不純物を容易に導入できることからデバイス作製において不可欠な技術となっているが、ダイヤモンドに対しては、ダイヤモンドが持つ特有の性質がネックとなり、未だ開発途上にある。しかしながら、今後のダイヤモンド半導体デバイスの更なる高性能化のためには、イオン注入による不純物ドーピング法の確立も非常に重要な課題となる。特に我々は、高濃度の局所ドーピングをイオン注入により実現させるべく研究を進めてきた。本研究では、高濃度イオン注入ドーピングにおけるイオン注入時の基板温度が、ダイヤモンドの結晶性や電気特性に与える影響について、さらに詳細に追究した結果を報告する。

### 実験方法

Element Six 社製 CVD 合成 Optical グレードダイヤモンド基板に対し、基板温度 RT、400℃、800℃で B イオンを  $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  台の高濃度でイオン注入した。注入エネルギーは、表面から約 300 nm の深さにおいて B 濃度が一定となるよう、入射エネルギー 5 keV ~ 200 keV の間で多段注入を行った。各エネルギーにおけるドーズ量は、あらかじめ TRIM コードを用いたシミュレーションにより決定した。注入後ダイヤモンド表面に約 100 nm の SiO<sub>2</sub> 膜を蒸着し、Ar 雰囲気下 1300℃、2 h のアニール処理を行った。アニール処理後、SiO<sub>2</sub> 保護膜を希釈フッ酸で除去した。結晶性は、ラマン分光およびラザフォード後方散乱により決定した。また電気特性については、電流-電圧特性によりオーミック性

を確認した。

### 結果と考察

図 1 に、基板温度 400℃でダイヤモンド基板に  $1.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  の濃度になるように B をイオン注入ドーピングし、1300℃で 2 時間活性化アニールする前後のラマン分光スペクトルを示す。参考に、未照射部のスペクトルも示す。アニール前は、ダイヤモンドのピークが僅かに観測できる程度であったが、1300℃でのアニールによって、十分に結晶性が回復していることがわかる。

このことから、 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  の高濃度 B イオン注入においても、基板温度 400℃に保つことにより、その後のアニール処理でダイヤモンドの結晶性が回復することがわかる。当日は、さらに高濃度ドーブ試料に対する結晶性と電気特性に関する結果について、注入時の基板温度依存性の詳細を述べる。

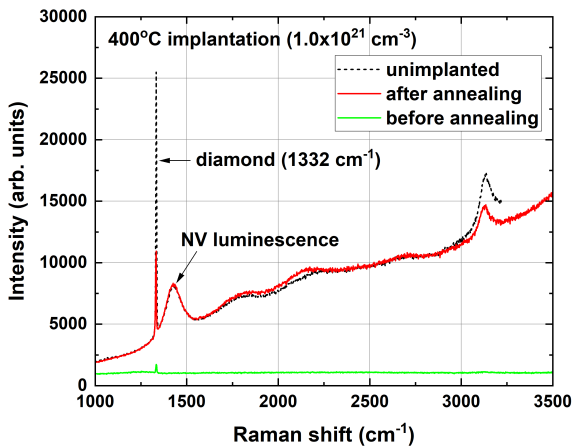


Figure1: Raman spectra observed for the samples unimplanted and B-implanted at 400 °C before and after annealing at 1300°C.

謝辞: 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た。

# ダイヤモンドへの高濃度 N イオン注入による低抵抗層形成 Formation of Low-Resistance Layer by High-Concentration N Ion Implantation into Diamond

<sup>1</sup>神奈川大理, <sup>2</sup>北大院工 ○(M2) 今村 海哉<sup>1</sup>, (P) 関 裕平<sup>1,2</sup>, 星野 靖<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Kanagawa Univ. <sup>2</sup>Hokkaido Univ. ○Kaiya Imamura<sup>1</sup>, Yuhei Seki<sup>1,2</sup>, Yasushi Hoshino<sup>1</sup>  
E-mail: [r202470044ub@jindai.jp](mailto: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。これまでダイヤモンドパワーデバイスに関しては研究レベルでの報告はあるが、まだ実用化には至っていない。特に半導体デバイス作製においてイオン注入を用いた不純物ドーピングは、特定の領域や深さに決まった濃度で不純物を導入できることからデバイス作製において不可欠な技術となっている。今後のダイヤモンド半導体デバイスの更なる高性能化のためには、決められた領域へのイオン注入による高濃度ドーピング技術の確立が必要となる。

我々はこれまでに高い置換率の p 型ダイヤモンド基板の作製に成功している[1]。また、実際のデバイス応用には p 型と n 型の両方の制御が必要であるが、n 型層形成技術の確立は、課題の一つである。今回は、ダイヤモンドへの高濃度窒素注入による n 型低抵抗層形成の可能性について報告する。

## 実験方法

本研究では、Element6 社製 CVD 合成 IIa 型ダイヤモンド基板を用いた。まず原子レベルで精密に表面研磨した基板を 300°C の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と HNO<sub>3</sub> の混合液に 30 分浸した後、80°C の NH<sub>3</sub> と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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、基板温度 800°C で、濃度が 10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup> 台になるよう N イオンを注入した。ここで、注入エネルギーは、表面からの N 濃度一様になるよう複数の入射エネルギーで行った。各エネルギーにおけるドーズ量は、あらかじめ TRIM コードを用いた注入シミュレーションにより決定した。注入後ダイヤモンド表面に約 100 nm の SiO<sub>2</sub> 保護膜を蒸着し、大気圧の Ar 雰囲気下で 1300°C、2h のアニール処理を行った。アニール処理後、SiO<sub>2</sub> 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 of 電気特性評価と Raman 測定による結晶評価を行った。

## 結果と考察

図 1 に、基板温度 800°C で濃度 1.0×10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup> および 3.5×10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup> (2%) になるよう N イオン注入し、1300°C アニール後の試料における比抵抗の温度逆数依存性を示す。ドーピング量を増加させるにつれて比抵抗は減少した。傾きから見積もった活性化エネルギーは、高濃度ドーピング試料では、約 0.2 eV であった。一方、Hall 効果測定はやや不安定であり、キャリアタイプは判定不能或いはやや n 型よりの判定が得られた。

これらのことから基板温度 800°C に保ちながら N イオンを注入することにより、ダイヤモンドの結晶性を保ったまま 10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup> 台以上の N イオン注入ドーピングが可能であることが示され、ドーピング濃度に依存した比抵抗の値が得られた。当日は、比抵抗の結果に加え、オーミック特性、Hall 効果および Raman 分光による結晶性評価の結果などについても紹介する。

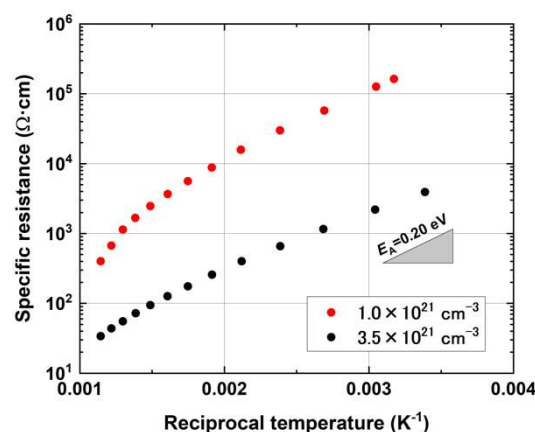


Figure1: Specific resistance for N-implanted diamond with doping concentrations of 1.0×10<sup>21</sup> and 3.5×10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup> as a function of reciprocal temperature.

## 参考文献

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

謝辞: 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た。



## SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 多層膜を用いたダイヤモンド MOS 構造の形成 (3)

### Fabrication of diamond MOS structure using SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilayer thin film (3)

金沢大自然研<sup>1</sup>、金沢大ナノマリ研<sup>2</sup>

◦(M1) 斎藤泰地<sup>1</sup>、(M2) 中川龍一<sup>1</sup>、(M2) 吉本翼<sup>1</sup>、松本 翼<sup>2</sup>、徳田規夫<sup>2</sup>、川江 健<sup>1</sup>

College of Sci & Eng. Kanazawa Univ.<sup>1</sup>, NanoMaRi. Kanazawa Univ.<sup>2</sup>

◦T. Saito<sup>1</sup>, R. Nakagawa<sup>1</sup>, Y. Yoshimoto<sup>1</sup>, T. Matsumoto<sup>2</sup>, N. Tokuda<sup>2</sup>, and T. Kawae<sup>1</sup>

E-mail: st15shanon@stu.kanazawa-u.ac.jp

#### 【はじめに】

OH 終端ダイヤモンド上に ALD を用いて堆積した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ゲート絶縁膜で構成される MOS 構造は界面準位の抑制とデバイス性能の向上に寄与することが知られる<sup>[1]</sup>。一方、より安定な FET 動作を考慮すると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を上回るバンドギャップを持つ SiO<sub>2</sub> をゲート絶縁膜に用いることが望ましい。そこで我々は極薄膜 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をバリア層とした SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二層ゲート絶縁膜の形成を提案してきた<sup>[2]</sup>。今回、動作電圧の低減を念頭に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の更なる極薄膜化を目指したダイヤモンド上 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 積層構造の形成条件に関する検討を行った。

#### 【実験方法】

(111)ダイヤモンド基板上に MPCVD 法で p 層をホモエピ成長させた試料に対し、ウェットアニールによる OH 終端化を行った後、サーマル ALD を用いて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を堆積した。つぎに、PLD 法を用いて 5.0×10<sup>-6</sup>Torr、100℃の雰囲気下で SiO<sub>2</sub> を堆積させた。ここで、SiO<sub>2</sub> 初期堆積層はアッテネーターを用いた低エネルギー条件下で約 3nm 堆積した後、アッテネーターを介さずに SiO<sub>2</sub> メイン層堆積を行った。最後に、真空蒸着法により Au 電極を形成した。

#### 【結果と考察】

Fig.1.に 0.7nm 厚の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> バリア層を用いて作製した試料の C-V 特性を示す。また、比較のため、Multi-Dielectric Energy Band diagram program により求めた理想特性を示す。作製した試料はヒステリシス特性を示さず、フラットバンド電圧シフトも抑制された事を確認した。これは低エネルギー条件下で SiO<sub>2</sub> 初期層を堆積したことにより、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ダイヤモンド界面の損傷を抑制したことに起因すると考えられる。

Fig.2 に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の厚さに対する固定電荷密度 Q<sub>f</sub> の関係を示す。アッテネーターを用いて SiO<sub>2</sub> 初期層を堆積した試料 (modified) と、通常条件下で SiO<sub>2</sub> を堆積した試料 (unmodified) の 2 種を比較した。unmodified 試料は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜厚が薄くなるに従って Q<sub>f</sub> が顕著に増加することが確認された。一方、modified 試料は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜厚を 0.7nm まで低下させても 10<sup>12</sup>[cm<sup>-2</sup>]オーダーの Q<sub>f</sub> を維持した。

以上の結果より SiO<sub>2</sub> 堆積時のレーザエネルギーの低減により Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ダイヤモンド界面に損傷を与えずに SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二層ゲート絶縁膜の形成が可能であることが明らかになった。

#### 【参考文献】

[1] X. Zhang *et al.*, AIP Advances **14**, 035323 (2024)

[2] 中川 他, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 14p-K403-10

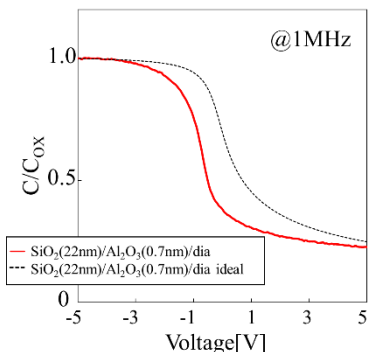


Fig.1. C-V curves of prepared diamond MOS structure with 0.7nm-thick Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> barrier layer and 22nm-thick SiO<sub>2</sub> gate insulator.

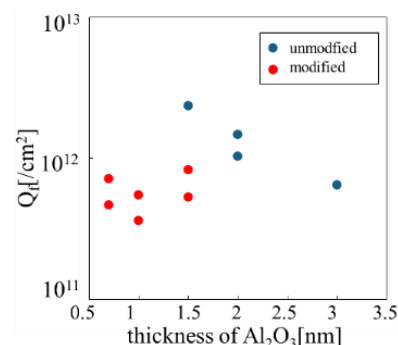


Fig.2. Dependence of fixed charge density on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thickness in prepared diamond MOS structure.

# 窒素ドーピング層を用いた縦型 2DHG ダイヤモンド MOSFET の高耐圧化 Improvement of blocking voltage in vertical-type 2DHG diamond MOSFETs by nitrogen doped layer

Power Diamond Systems<sup>1</sup>, 早大<sup>2</sup>, 九工大<sup>3</sup>,

○(D) 吉田稜<sup>1,2</sup>, 大井信敬<sup>1</sup>, 渡邊晃彦<sup>3</sup>, 大村一郎<sup>3</sup>, 植田研二<sup>2</sup>, 川原田洋<sup>1</sup>, 藤嶋辰也<sup>1</sup>

Power Diamond Systems<sup>1</sup>, Waseda Univ.<sup>2</sup>, Kyushu Inst. Tech.<sup>3</sup>

○R. Yoshida<sup>1,2</sup>, N. Oi<sup>1</sup>, A. Watanabe<sup>3</sup>, I. Omura<sup>3</sup>, K. Ueda<sup>2</sup>, H. Kawarada<sup>1</sup>, T. Fujishima<sup>1</sup>

E-mail: ryo.yoshida@powerdiamondsys.com

近年、CVD 法により得られるダイヤモンド薄膜の結晶品質は飛躍的に向上しており、大口径ダイヤモンドウェハーの実用化が産業レベルで現実のものとなりつつある。これに伴い、ダイヤモンドを用いたパワーデバイスの研究開発も急速に進展している。こうした背景のもと、我々は大電流動作および高耐圧化に優れた縦型構造を採用した p チャネル MOSFET [1] の社会実装に向けた研究開発に取り組んでいる。

従来、縦型デバイスの耐圧特性は、欠陥等を起因としたバルクリーク電流により制限されてきた。そこで本研究では、電流ブロッキング層として用いている窒素ドーピング層[2]の最適化による耐圧の向上を検討した。また膜中窒素濃度がデバイスの耐圧特性に与える影響についても系統的に評価を行った。

Fig.1 に示すような評価構造を用いてバルク耐圧を測定した結果、窒素不純物濃度の増加に伴い耐圧特性が向上し、最大で  $V_{\text{Breakdown}} = 635 \text{ V}$  ( $3.17 \text{ MV/cm}$ ) の耐圧を得た。これは窒素の深い不純物準位( $\sim 1.7 \text{ eV}$ )によるキャリアのトラップ密度が増加することで、絶縁性が高まっているものと考えられる。今後、窒素ドーピング層中の結晶欠陥や窒素関連欠陥の状態がリーク伝導機構へ与える影響を明らかにすることによって、より高い耐圧特性の達成が見込まれる。

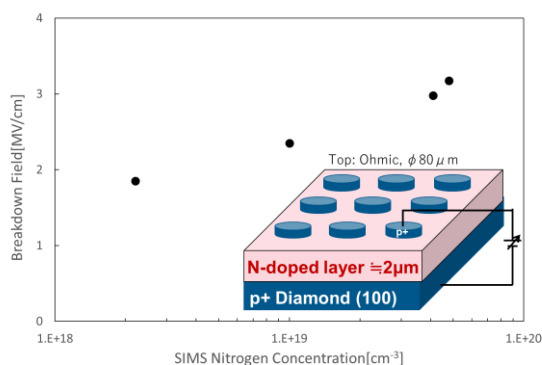


Fig.1 Correlation between nitrogen concentration and breakdown field. Inset shows device structure.

【謝辞】この成果は、NEDO（国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構）の委託業務(JPNP14004)の結果得られたものです。

[1] H. Kawarada et al., IEDM. P1-4. (2023)

[2] N. Oi, H. Kawarada et al., IEEE.EDL, 45(9), p1554-1557. (2024)

Py/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/p型ダイヤモンド MOS 構造におけるトンネル輸送Tunnel transport in Py/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/p-type diamond MOS structures

NTT 物性研 ○河野 慎, パーク イアン, 谷保 芳孝, 平間 一行

NTT BRL, ○Makoto Kawano, Ian Park, Yoshitaka Taniyasu, Kazuyuki Hiram

E-mail: makoto.kawano@ntt.com

ダイヤモンドは、大きなバンドギャップエネルギー (5.47 eV)、高い電子・正孔移動度 (電子 : 4500 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, 正孔 : 3800 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) [1], 小さいスピン軌道分裂エネルギー (~6 meV) [2] を有することから、高耐圧・高周波デバイス[3,4]だけでなく、スピndeデバイス[5]への応用も期待されている。ダイヤモンドへのスピン注入を実現するためには、トンネル障壁を介したキャリア輸送機構の理解が不可欠である[6]。今回、パーマロイ (Py) /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>トンネル障壁層/p 型ダイヤモンド (001) MOS ダイオードを作製し、電流密度-電圧 ( $J$ - $V$ ) 特性を評価した。

マイクロ波プラズマ CVD 成長した水素終端 B ドープダイヤモンド (001) 層 (厚さ : 130 nm, B 濃度 :  $3.0 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>) の上に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層 (厚さ :  $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ) および Au オーミック電極で囲まれた円形 Py 電極 (直径 : 150 μm) を形成することで、 $d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2$  nm および 8 nm の Py/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/p 型ダイヤモンド MOS ダイオードを作製した。

図 1 (a) に、100 K–300 K で測定した順方向バイアス下の  $J$ - $V$  特性から得られたアレニウスプロットを示す。 $J$  の温度依存性が小さいことから、 $J$  は温度に依存するキャリア輸送機構 (例えば、Poole–Frenkel 機構) では説明できない。そこで、 $J$  が温度に依存しない direct tunneling (DT) 機構や Fowler–Nordheim tunneling (FNT) 機構[7],

$$\ln\left(\frac{J}{E^2}\right) \propto \begin{cases} \ln(1/E), & \text{DT} \dots (1) \\ -1/E, & \text{FNT} \dots (2) \end{cases}$$

を基に、 $J$ - $V$  特性を解析した。図 1 (b) に、300 K における  $\ln(J/E^2)-1/E$  特性を示す。 $d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8$  nm の場合、 $-0.33$  V <  $V$  < 0 V では DT が、 $V < -0.33$  V では FNT が支配的な傾向が確認された。一方、 $d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2$  nm の場合、 $V$  にかかわらず DT が支配的な傾向が見られた。以上の結果から、薄い Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層はダイヤモンドをスピンチャネル材料とするスピndeデバイス用のトンネル障壁として有望であることが明らかになった。

- [1] J. Isberg *et al.*, Science **297**, 1670 (2002).
- [2] M. Willatzen *et al.*, Phys. Rev. B **50**, 18054 (1994).
- [3] Y. Kitabayashi *et al.*, IEEE Elect. Device Lett. **38**, 363 (2017).
- [4] H. Kwarada, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 090111 (2012).
- [5] M. W. Doherty *et al.*, Phys. Rev. X **6**, 041035 (2016).
- [6] M. Kawano *et al.*, Appl. Phys. Lett. **126**, 012107 (2025).
- [7] J. M. Beebe *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 026801 (2006).

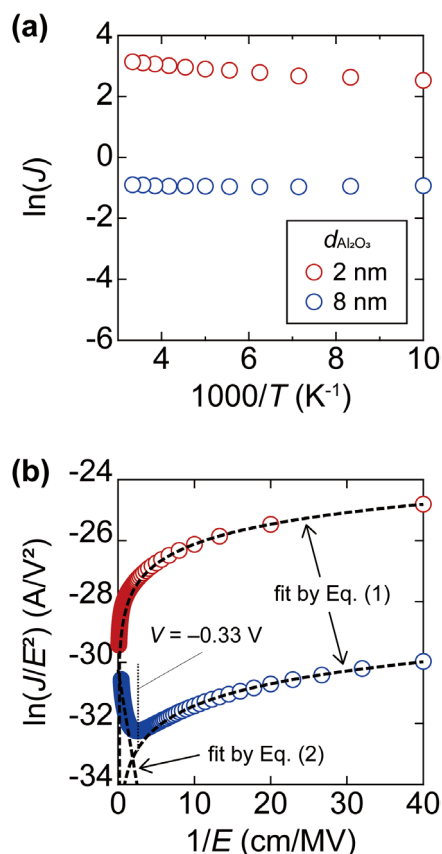


Fig. 1 (a) Arrhenius plot and (b)  $\ln(J/E^2)-1/E$  characteristics of the fabricated MOS diodes.

6 Thin Films and Surfaces | Poster presentation : 6.2 Carbon-based thin films

## **[9a-P01-1~17] 6.2 Carbon-based thin films**

[9a-P01-1]

Depth Analysis of  $sp^2$  Content in Hydrogenated Diamond-Like Carbon Films Using Ar Ion Etching

○Yuichi Haruyama<sup>1</sup>, Akira Heya<sup>2</sup>, Koji Sumitomo<sup>2</sup>, Seigo Ito<sup>2</sup>, Mao Yotsumoto<sup>3</sup>, Takahiro Maruyama<sup>3</sup> (1.LASTI Univ. of Hyogo, 2.Univ. of Hyogo, 3.Meijo Univ.)

---

[9a-P01-2]

Secondary Electron Emission Study of Amorphous Carbon Nitride Thin Films Irradiated with 1 keV Electron Beams

○Masami Aono<sup>1</sup>, Yoshinori Hashimoto<sup>2</sup>, Akio Higashi<sup>3</sup>, Yohei Sato<sup>4</sup>, Masami Terauchi<sup>4</sup> (1.Kagoshima Univ., 2.KEK, 3.HIBMC, 4.IMRAM Tohoku Univ.)

---

[9a-P01-3]

Surface reaction of Si-containing DLC films due to monochromatized soft X-ray

○Kazuhiro Kanda<sup>1</sup>, Tomohiro Mishima<sup>1</sup>, Koji Nakanishi<sup>1</sup>, Hiroki Akasaka<sup>2</sup> (1.Lasti, Univ. Hyogo, 2.Sch. Eng., Inst. Sci. Tokyo)

---

[9a-P01-4]

A Study on Estimation of DLC Characteristics using Machine Learning-Evaluation of Estimation Accuracy of Raman Spectrum-

○Naoki Kashimura<sup>1</sup>, Akira Nakamura<sup>1</sup>, Takashi Komatsu<sup>1</sup>, Yoshiharu Ohgoe<sup>2</sup> (1.Kanagawa Univ., 2.Tokyo Denki Univ.)

---

[9a-P01-5]

Numerical Analysis of Fundamental Properties of HiPIMS Plasma for Diamond-Like Carbon Films Deposition

○Motoki Abe<sup>1</sup>, Takayuki Ohta<sup>2</sup>, Akinori Oda<sup>1</sup> (1.Chiba Tech., 2.Meijo Univ.)

---

[9a-P01-6]

Thermal stability of QCM-type H<sub>2</sub> gas sensor with N-DLC film

○(M2)Osuke Uemura<sup>1</sup>, Yasushi Ishiguro<sup>2</sup>, Kazuya Kanasugi<sup>1</sup>, Takashi Tachiki<sup>2</sup>, Kenji Hirakuri<sup>1</sup> (1.Tokyo Denki Univ., 2.National Defense Acad.)

---

[9a-P01-7]

Protic ionic liquid incorporated sulfonated PVDF composite membranes for high-temperature fuel cell applications

○(DC)Gagan Kumar Bhatt<sup>1</sup>, Chinnasamy Sengottaiyan<sup>1</sup>, Kanishka De Silva<sup>1</sup>, Masanori Hara<sup>1</sup>, Masamichi Yoshimura<sup>1</sup> (1.Toyota Tech. Inst.)

---

[9a-P01-8]

Relationship between film thickness and Mn release amount of Mn-containing amorphous carbon

○Rikuya Sato<sup>1</sup>, Kazuya Kanasugi<sup>1</sup>, Kenji Hirakuri<sup>1</sup> (1.Tokyo Denki Univ.)

---

[9a-P01-9]



## Effect of Stacked Structure of GO and MMT composite on Proton Pathways in Proton Exchange Membranes

○(DC)Beshoy Thapet Nasr<sup>1</sup>, Kanishka De Silva<sup>1</sup>, Masanori Hara<sup>1</sup>, Chinnasamy Sengottaiyan<sup>1</sup>, Masamichi Yoshimura<sup>1</sup> (1.Toyota Technological Institute)

---

[9a-P01-10]

## Corrosion Resistance Evaluation of Cu-DLC Films under Acidic and Alkaline Conditions

○(M1)Yudai Abe<sup>1</sup>, Takayoshi Nakajima<sup>2</sup>, Kazuya Kanasugi<sup>1</sup>, Kenji Hirakuri<sup>1</sup> (1.Tokyo Denki Univ., 2.Tokken Inc.)

---

[9a-P01-11]

## Effect of Zinc-releasing amorphous carbon film on inhibiting the proliferation of prostate cancer cells

○Kanta Nagashima<sup>1</sup>, Kazuya Kanasugi<sup>1</sup>, Yuko Kamata<sup>2</sup>, Shohei Miyamoto<sup>2</sup>, Mutunori Murahashi<sup>2</sup>, Kenji Hirakuri<sup>1</sup> (1.Tokyo Denki Univ., 2.The Jikei Univ.)

---

[9a-P01-12]

## Estimation of optical cooling power on diamond NV centers

○(M2)Haruki Manaka<sup>1</sup>, Yasuhiro Yamada<sup>1</sup> (1.Chiba Univ.)

---

[9a-P01-13]

## Evaluation of CO<sub>2</sub> reduction by visible light-responsive water-dispersed nanodiamonds

○Masanori Hamanaka<sup>1</sup>, Natsuki Sueyoshi<sup>1</sup>, Akira Kaga<sup>2</sup>, Taro Yoshikawa<sup>1,2</sup>, Norio Tokuda<sup>1</sup>, Hitoshi Asakawa<sup>1</sup> (1.Kanazawa Univ., 2.Daicel Co.)

---

[9a-P01-14]

## Conductivity of hydrogen-terminated diamonds induced by polar molecules

○Kohei Mori<sup>1</sup>, Yuhei Seki<sup>1</sup>, Mikio Higuchi<sup>1</sup>, Noriyoshi Arai<sup>1</sup>, Hitoshi Umezawa<sup>2</sup>, Junichi Kaneko<sup>1</sup> (1.Hokkaido Univ., 2.AIST)

---

[9a-P01-15]

## Ampere-class diamond vertical Schottky barrier diodes

○Junya Shiraga<sup>1,2</sup>, Sreenath Mylo Valappil<sup>1,2</sup>, Tsuyoshi Yoshitake<sup>2</sup>, Ohmagari Shinya<sup>1</sup> (1.AIST, 2.Kyushu Univ.)

---

[9a-P01-16]

## Fabrication and Characterization of H-terminated Diamond MOSFETs with Buried Electrodes Formed by Ion Implantation

○Sakura Uehara<sup>1</sup>, Yuhei Seki<sup>2</sup>, Yasushi Hoshino<sup>2</sup>, Hitoshi Umezawa<sup>3</sup>, Junich H Kaneko<sup>1</sup> (1.Hokkaido Univ., 2.Kanagawa Univ., 3.AIST.)

---

[9a-P01-17]

## Trench-type contact structure for vertical-type diamond MOSFET

○Shunsuke Shoji<sup>1,2</sup>, Kosuke Ota<sup>1,2</sup>, Nobutaka Oi<sup>1</sup>, Akihiko Watanabe<sup>3</sup>, Ichiro Omura<sup>3</sup>, Kenji Ueda<sup>2</sup>, Hiroshi Kawarada<sup>1</sup>, Tatsuya Fujishima<sup>1</sup> (1.Power Diamond Systems, 2.Waseda Univ., 3.Kyushu Institute of Technology)

---

# Ar イオンエッチングを用いた水素化ダイヤモンドライクカーボン薄膜に対する $sp^2$ 結合炭素濃度の深さ方向分析

## Depth Analysis of $sp^2$ Content in Hydrogenated Diamond-Like Carbon Films Using Ar Ion Etching

兵庫県高度研<sup>1</sup>, 兵庫県大工<sup>2</sup>, 名城大理工<sup>3</sup>

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

LASTI, Univ. of Hyogo<sup>1</sup>, Graduate School of Engineering, Univ. of Hyogo<sup>2</sup>, Meijo Univ.<sup>3</sup>

○Yuichi Haruyama<sup>1</sup>, Akira Heya<sup>2</sup>, Koji Sumitomo<sup>2</sup>, Seigo Ito<sup>2</sup>, Mao Yotsumoto<sup>3</sup>,  
and Takahiro Maruyama<sup>3</sup>

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  $sp^3/sp^2$  比や水素含有量と密接に関係している[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]。また、励起エネルギー可変光電子分光や X 線吸収分光と光電子分光では検出深さが異なっていることを利用し、 $sp^2$  結合炭素の濃度の深さ方向分析を行ってきた。今回、Ar イオンエッチングにより、表面を削りながら、光電子分光測定を行い、原子状水素を照射した水素化 DLC 薄膜の  $sp^2$  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、イオン化蒸着法により作成し、ホットフィラメント法により発生させた原子状水素が照射された。大気に曝露させることなしで、光電子分光測定や Ar イオンエッチングを行った。実験は、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 Ar イオンエッチング照射時間依存性を図 1 に示す。Ar イオンエッチング照射前、結合エネルギー 285.2 eV にピークが観測されたが、照射時間を増やすと、ピークは低結合エネルギー側にシフトしていき、照射時間 5 分で、ピークが 284.6 eV に位置した。さらに、照射時間を増加させても、ピーク位置や形状はほとんど変化しなかった。これらのスペクトルの変化は、表面は  $sp^3$  結合炭素がリッチであるが、内部になるにつれて、 $sp^2$  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、ラマン分光の測定結果と比較しながら、 $sp^2$  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 85 回応用物理学会秋季学術講演会 20p-P01-3.

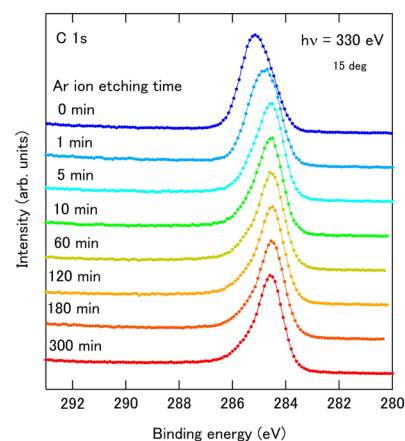


Fig. 1 C 1s photoelectron spectra of atomic hydrogen exposed hydrogenated diamond-like carbon films a function of Ar ion etching time.

# 1 keV 電子線を照射したアモルファス窒化炭素薄膜の 二次電子放出に関する研究

## Secondary Electron Emission Study of

## Amorphous Carbon Nitride Thin Films Irradiated with 1 keV Electron Beams

鹿児島大工<sup>1</sup>, 高エネ研<sup>2</sup>, 兵庫県立粒子線医療センター<sup>3</sup>, 東北大多元研<sup>4</sup>

○青野 祐美<sup>1</sup>, 橋本 義徳<sup>2</sup>, 東 明男<sup>3</sup>, 佐藤 庸平<sup>4</sup>, 寺内 正己<sup>4</sup>

Kagoshima Univ.<sup>1</sup>, KEK<sup>2</sup>, HIBMC<sup>3</sup>, IMRAM Tohoku Univ.<sup>4</sup>,

○Masami Aono<sup>1</sup>, Yoshinori Hashimoto<sup>2</sup>, Akio Higashi<sup>3</sup>, Yohei, K. Sato<sup>4</sup>, Masami Terauchi<sup>4</sup>

E-mail: aono@eee.kagoshima-u.ac.jp

### 【はじめに】

固体に電子線を照射すると、化学結合状態の変化、帯電、二次電子放出などの物理現象が生じる。本研究では、圧力勾配式反応性高周波 (RF) マグネトロンスパッタ法で作製したアモルファス窒化炭素 ( $a\text{-CN}_x$ ) 薄膜に 1 keV の低エネルギー電子線を照射した際の二次電子放出特性について調べたので、その結果について報告する。

### 【実験方法】

$a\text{-CN}_x$  薄膜は、純度 99.995% のグラファイトと純度 99.9995% の  $\text{N}_2$  を原料とし、投入電力を 85-300 W、基板周辺のガス圧力を約 16 Pa、ガス流量を 3 sccm の条件で作製された。化学結合状態を X 線電子分光法 (XPS)、軟 X 線発光分光法 (SXES)、ラマン散乱分光法、薄膜構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて調べた。二次電子収率 (SEY) の測定は、Al 基板上に成膜した  $a\text{-CN}_x$  薄膜を用いて行なった。 $a\text{-CN}_x$  薄膜の厚さは約 1  $\mu\text{m}$  である。入射電子ビームのエネルギーは 1 keV、電流は約 5  $\mu\text{A}$ 、ビームサイズは直径約 5 mm である。

### 【結果・考察】

XPS の  $\text{C}1s$ 、 $\text{N}1s$  スペクトル面積より算出した組成比  $\text{N/C}$  は投入電力が高くなるに従い 0.4 から 0.35 へと線形に減少する。SXES の結果からは、 $\text{sp}^3\text{C}$  結合の割合が 130 W で作製した試料で最も高いことがわかった。それに対し、図 1 に示すように SEY は 85 W および 200 W で作製した試料ではスペクトルの形状がほぼ一致しており、300 W の試料では高エネルギー側の SEY の値が大きい傾向が見られた。

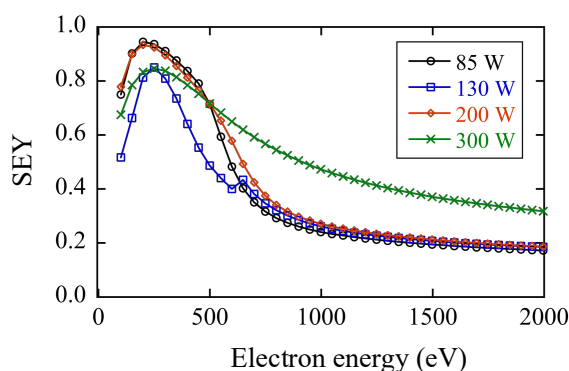


図 1. RF 電力の異なる  $a\text{-CN}_x$  薄膜の  
二次電子収率

謝辞：本研究の一部は JSPS 科研費 (22H00267) の助成および兵庫県『成長産業育成のための研究開発支援事業』を受けて行われました。

## Si 含有高水素化 DLC 膜の単色光軟 X 線による表面反応

### Surface reaction of Si-containing DLC films due to monochromatized soft X-ray

兵庫県高度研<sup>1</sup>, 東科大工<sup>2</sup>

○神田一浩<sup>1</sup>, 三嶋友博<sup>1</sup>, 中西康次<sup>1</sup>, 赤坂大樹<sup>2</sup>

LASTI, Univ. Hyogo<sup>1</sup>, Sch. Eng., Inst. Sci. Tokyo<sup>2</sup>,

○Kazuhiro Kanda<sup>1</sup>, Tomohiro Mishima<sup>1</sup>, Koji Nakanishi<sup>1</sup>, Hiroki Akasaka<sup>2</sup>

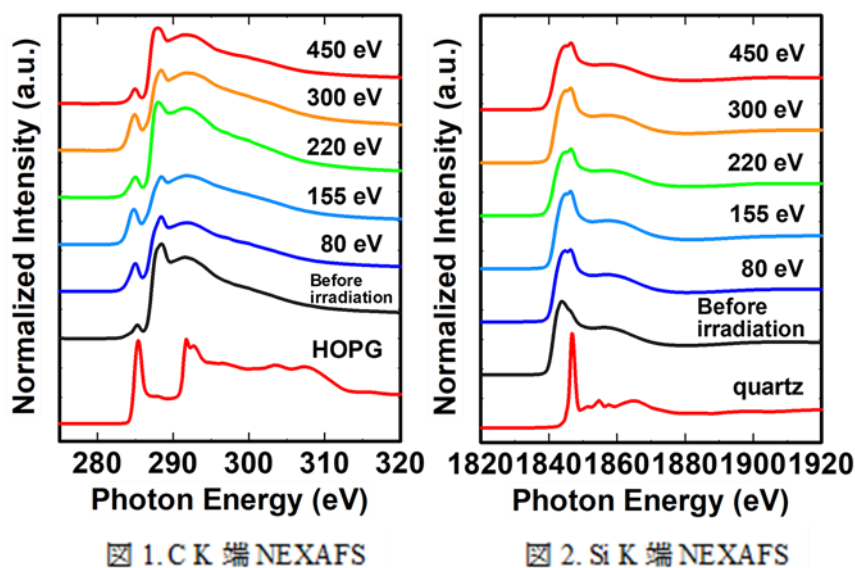
E-mail: kanda@lasti.u-hyogo.ac.jp

【はじめに】水素を 40 at.%以上含む高水素化 DLC 膜は、1000 eV までの白色光軟 X 線照射により水素が脱離して体積減少を起こすが、Si を含有させた高水素化 DLC 膜(Si-H-DLC 膜)では軟 X 線照射による水素脱離を抑えることができることをこれまでに報告してきた[1]。本研究では、Si-H-DLC 膜の軟 X 線照射による改質過程の理解を深めるため、エネルギーの異なる単色化した軟 X 線を Si-H-DLC 膜に照射し、照射した試料の C K 端と Si K 端の吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) の測定を行って、膜表面で起きる軟 X 線照射反応について議論した。

【実験】Si-H-DLC 膜は Si ウエハー上にプラズマエンハンスド CVD 法で製膜した。すべての放射光実験はニュースバル放射光施設で行った。アンジュレータ光源と多層膜鏡分光器により高輝度単色光の照射が可能な BL07A において、5 種類のエネルギーの軟 X 線を試料に照射した。照射した試料の C K 吸収端 NEXAFS を回折格子分光器の設置された BL09A で、Si K 吸収端 NEXAFS を二結晶分光器の設置された BL05C で、ともに全電子収量法を用いて測定した。

【結果】光子数密度  $2.69 \times 10^{18}$  photons/cm<sup>2</sup> で照射した Si-H-DLC 膜の C K 吸収端 NEXAFS と Si K 吸収端 NEXAFS を図 1, 2 にそれぞれ示す。C K 吸収端 NEXAFS では、80 eV・155 eV・300 eV の軟 X 線を照射した時に  $\pi$  ピーク強度が増加しており、水素脱離とそれによる炭素の原子の再結合で  $\pi$  結合が生成していることを示している。これらのエネルギーはそれぞれ価電子・Si L 殻電子・C K 殻電子の励起に

相当しており、Si 原子が励起された場合でもエネルギーが伝搬し、C-H 結合が切れることがわかる。Si K 吸収端 NEXAFS ではどのエネルギーの軟 X 線を照射しても SiO<sub>2</sub> に由来するピーク強度が増加しており、Si-H-DLC 膜表面の Si の酸化は非常に速い過程であることが明らかとなった。



[1] K. Kanda et al., *Materials* 14 (2021) 924.



# 機械学習による成膜 DLC 特性予測に関する研究 - ラマン分光スペクトルの推定精度評価 -

## A Study on Estimation of DLC Characteristics using Machine Learning - Evaluation of Estimation Accuracy of Raman Spectrum -

神大工<sup>1</sup>, 電機大理工<sup>2</sup> ○ 榎村 直樹<sup>1</sup>, 中村 聡<sup>1</sup>, 小松 隆<sup>1</sup>, 大越 康晴<sup>2</sup>

Grad School of Engineering, Kanagawa Univ.<sup>1</sup>, Tokyo Denki Univ.<sup>2</sup> ○ Naoki Kashimura<sup>1</sup>, Akira Nakamura<sup>1</sup>, Takashi Komatsu<sup>1</sup>, Yasuharu Ohgoe<sup>2</sup>

E-mail: r202570134@jindai.jp

現在、機械学習はスペクトル解析を含む分野でも活用されている [1]。しかし、DLC (Diamond-like Carbon) の膜物性に関するスペクトル推定については、機械学習の適用が十分に検討されていない。本稿では、プラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) 法により成膜する際の発光スペクトルより DLC のラマン分光スペクトル推定を行った。

ラマン分光スペクトル推定では回帰学習を用い、入力データを DLC 成膜時の発光スペクトル、出力データをラマン分光スペクトルデータとして教師あり学習を行なった。推定の際には実測値 (MMs) に対し、サポートベクターマシン (SVM)、ガウス過程回帰 (GP)、アンサンブル学習 (Ens.)、決定木 (Tree)、線形回帰 (LR) の 5 つのアルゴリズムを適用し、推定精度等について検討を行なった。また、回帰学習に用いた成膜時の発光スペクトルデータおよびラマン分光スペクトルデータは、メタンと水素の混合ガス (ガス圧力: 50 Pa, 総流量:  $1.67 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ ) として、プラズマ CVD 成膜時における水素混合比  $\text{H}_2/(\text{CH}_4 + \text{H}_2) = 0\%, 20\%, 40\%, 60\%$  としたものをを用いた。

図 1 に、水素混合比 20% での各回帰アルゴリズムを用いた際のスペクトル推定結果を示す。図 1 より、ガウス過程回帰を用いることにより実測値 (MMs) に対して最も良い特性が得られる。図 2 にガウス過程回帰を用いた際の各水素混合比に対するスペクトル推定結果を示す。図中の凡例における Est.(x%) および MMs(x%) は、水素混合比 x% のときの推定値および実測値を表す。図 2 より、各水素混合比のスペクトル推定値と実測値がほぼ一致しており、スペクトル推定が可能であることが確認された。

講演では、さらにスペクトル推定値精度を平均二乗誤差平方根により評価した結果についても報告する予定である。

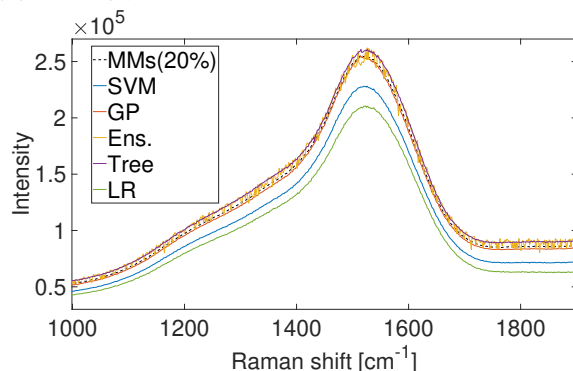


図 1: Raman spectral estimation results of each estimation method at 20% hydrogen mixing ratio

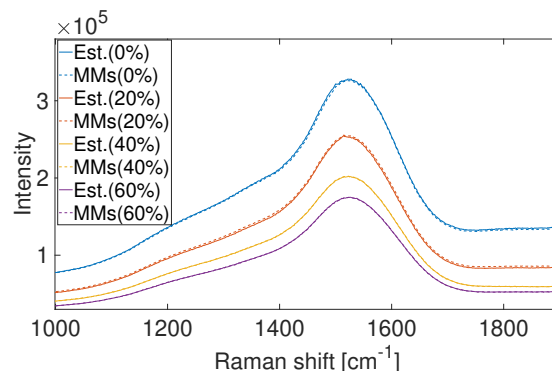


図 2: Raman spectrum estimation results of each hydrogen mixing ratio using Gaussian process

### 参考文献

[1] Datta R., Ahmed F., Hare J. D., " Machine learning assisted analysis of visible spectroscopy in pulsed-power-driven plasmas ", IEEE Trans. Plasma Sci. 52, 4755 (2023).

# DLC 成膜用 HiPIMS プラズマ基礎特性の数値解析

## Numerical Analysis of Fundamental Properties of HiPIMS Plasma for Diamond-Like Carbon Films Deposition

千葉工業大学<sup>1</sup>, 名城大学<sup>2</sup>

○(M2)阿部 元暉<sup>1</sup>, 太田 貴之<sup>2</sup>, 小田 昭紀<sup>1</sup>

Chiba Tech<sup>1</sup>, Meijo Univ.<sup>2</sup>

○Motoki Abe<sup>1</sup>, Takayuki Ohta<sup>2</sup>, Akinori Oda<sup>1</sup>

E-mail: s20a4006ba@s.chibakoudai.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 (High-Power Impulse Magnetron Sputtering; HiPIMS) は、数  $\mu\text{s}$  から数百  $\mu\text{s}$  の短時間で数  $\text{kW cm}^{-2}$  のピーク電力密度を印加することにより、従来のスパッタリング法に比べ高いイオン化率を実現可能な成膜手法である<sup>[1]</sup>。そのため、高エネルギー炭素イオン (100 eV) の入射を必要とする高硬度な DLC (Diamond-Like Carbon) の成膜に有効な技術とされている<sup>[2]</sup>。一方で、炭素粒子のイオン化率と成膜条件との相関は未解明である。

これまで筆者らの研究グループは、HiPIMS 内部の物理機構の解明を目的に、Ionization Region (以後 IR) に着目した空間 0 次元モデルを構築し、ターゲット材料が HiPIMS プラズマ特性に与える影響の解析結果を報告してきた<sup>[3]</sup>。本報告では、パルス長やピーク電力密度が炭素粒子のイオン化率に及ぼす影響を解析した。

### 2. 解析手法

HiPIMS では、印加磁場の影響でトーラス状にプラズマ密度の高い領域である IR が形成される。本研究では、IR 中の粒子挙動を流体として扱う空間 0 次元モデルを構築した。Fig. 1(a)および 1(b)に、HiPIMS の概略図および本計算モデル図をそれぞれ示す。Fig. 1(a)より、Ohta らの実験<sup>[4]</sup>を参考に、原料ガスを Ar、ターゲット材料を炭素 (C) とした。本モデルの入力には、繰り返し周波数を 400 Hz 一定でパルス長とピーク電力密度を変化させた条件下で得られたパルス on 時間における電圧と電流の実験値を用いた。IR のサイズは、内径  $r_1 = 6.0 \text{ mm}$ 、外径  $r_2 = 19.0 \text{ mm}$ 、高さ  $z = 11.0 \text{ mm}$  とした (Fig. 1(b)参照)。本モデルでは、Ar,  $\text{Ar}^{\text{H}}$ ,  $\text{Ar}^*$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ar}^{2+}$ , C,  $\text{C}^*$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{C}^{2+}$ ,  $\text{e}^-$ ,  $\text{e}^{\text{H}}$  の粒子種からなる計 25 種の反応過程を考慮した。上記粒子種に関する数密度連続の式と電子エネルギー保存式を支配方程式として連立させて数値的に解き、HiPIMS における IR 中の各粒子数密

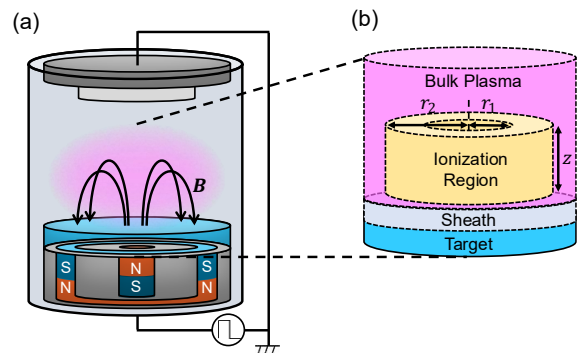


Fig. 1. Schematic diagrams of (a) HiPIMS configuration and (b) ionization region in HiPIMS discharge.

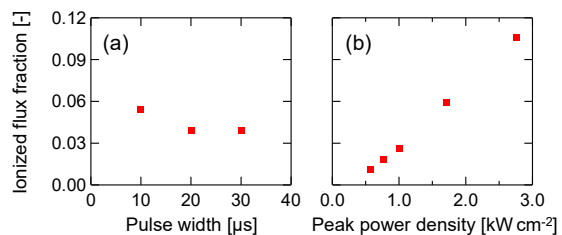


Fig. 2. Dependences of ionized flux fraction on (a) pulse width and (b) peak power density.

度と電子温度の時間変化を計算した。

### 3. 結果および考察

Fig. 2(a) と 2(b)に、イオンフラックス分率 (全炭素フラックスに占める炭素イオンフラックスの割合) のパルス長依存性とそのピーク電力密度依存性をそれぞれ示す。Fig. 2(a)から、パルス長の増加に伴ってイオンフラックス分率は 0.05 から 0.04 へ緩やかに減少した。一方、Fig. 2(b)から、ピーク電力密度の増加に伴い、イオンフラックス分率は 0.01 から 0.1 まで大幅に増加した。これら結果から、イオンフラックス分率の増加には、ピーク電力密度の増加が有効であることが示唆された。その他結果は、講演当日に報告する。

### 文 献

- [1] U. Helmersson et al., *Thin Solid Films*, Vol. 513, No. 1-2, pp.1-24 (2006)
- [2] 行村ら, 電気学会誌, 135 巻, 3 号, pp.154-156 (2015)
- [3] 阿部ら, 2025 年第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-P02-1 (2025)
- [4] T. Ohta et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 62, No. SL, pp. 1-8 (2023)

水素ガスセンサ用 N-DLC 被覆 QCM 素子の熱安定性評価

Thermal stability of QCM-type H<sub>2</sub> gas sensor with N-DLC film

東京電機大<sup>1</sup>, 防衛大<sup>2</sup> °(M2)植村 皇介<sup>1</sup>, 石黒 康志<sup>2</sup>, 金杉 和弥<sup>1</sup>, 立木 隆<sup>2</sup> 平栗 健二<sup>1</sup>

Tokyo Denki Univ.<sup>1</sup>, National Defense Acad.<sup>2</sup>, °(M2) Osuke Uemura<sup>1</sup>, Yasushi Ishiguro<sup>2</sup>,

Kazuya Kanasugi<sup>1</sup>, Takashi Tachiki<sup>2</sup> and Kenji Hirakuri<sup>1</sup>

E-mail: 24kmj03@ms.dendai.ac.jp

【緒言】我々は、シンプル構造で貴金属レス、室温動作可能な新規の水素ガスセンサの開発を進めている。これまでに、水晶振動子マイクロバランス (QCM: Quartz Crystal Microbalance) 法を基本とし、その水素感応膜に窒素含有ダイヤモンドライクカーボン (N-DLC: Nitrogen doped Diamond Like Carbon) 膜を適用することで、効果的に水素ガス応答することを確認している。本研究では、N-DLC による QCM 型水素ガスセンサの社会実装を目指した信頼性評価の一環として、N-DLC 被覆 QCM 素子の熱安定性について調査した。

【実験方法】N-DLC 膜は、黒鉛ターゲットと Ar/N<sub>2</sub> 混合ガスを用いた RF マグネトロンスパッタリング法を用いて QCM 素子上に成膜した (Fig.1)。成膜条件は、RF 電力 200 W、ガス圧力 3.5 Pa、N<sub>2</sub> ガスの割合を 50 %とした。QCM 素子の熱安定性は、作製した QCM 素子を恒温器 (50 ~ 80 °Cの範囲) に 24 時間保管し、保管前後での水素ガス応答性の変化を確認することで評価した。水素ガス応答性評価は、キャリアガスである窒素ガス (N<sub>2</sub>) 中に水素ガス (H<sub>2</sub>) を 1~20 vol%の範囲で導入した時の QCM 素子の共振周波数変化量 (ΔF) を測定した。

【実験結果】Fig.2 に一例として加熱温度が 50 °Cの時の水素ガス応答性の結果を示す。50 °C加熱後も水素ガス濃度に依存して ΔF が変化することを確認した。また、加熱前後での ΔF に明らかな変化が認められなかったことから、少なくとも気温程度の温度変化であれば、熱安定性を有していることが示唆される。N-DLC 膜の物性含めて詳細は当日報告する。

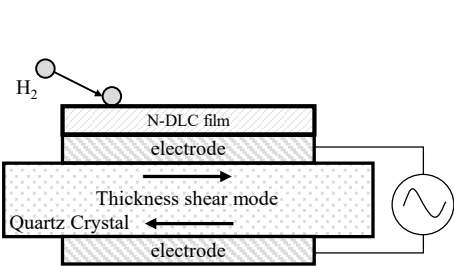


Fig.1 Diagram of H<sub>2</sub> gas sensor

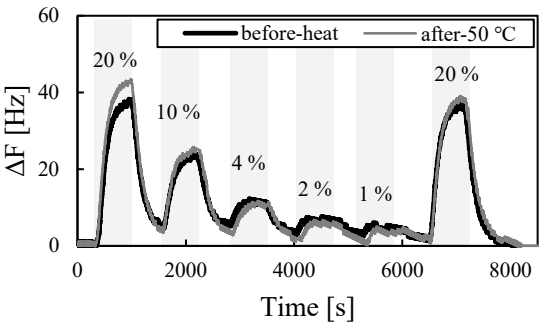


Fig.2 H<sub>2</sub> gas response before and after heating (at 50 °C)

【謝辞】 This work was partially supported by Research Institute for Science and Technology of Tokyo Denki University Grant Number Q25P-03 / Japan.

This work was supported by JKA and its promotion funds from KEIRIN RACE. JKA 整理番号 : 2025M-457

## Protic ionic liquid incorporated sulfonated PVDF composite membranes for high-temperature fuel cell applications

**Gagan Kumar Bhatt\***, Chinnasamy Sengottaiyan, Kanishka De Silva, Masanori Hara, and Masamichi Yoshimura

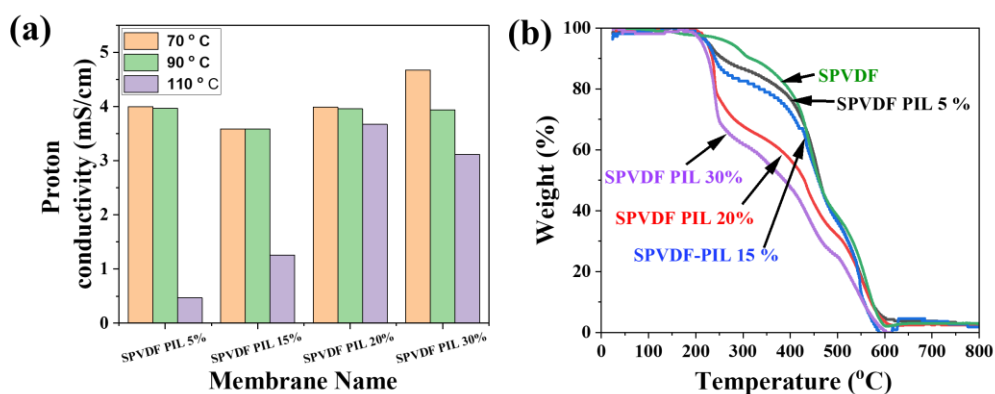
Toyota Technological Institute, Nagoya, 468-8511, Japan

\*Email: [sd23601@toyota-ti.ac.jp](mailto:sd23601@toyota-ti.ac.jp)

Membranes with high proton conductivity (PC) and good thermal stability are highly desirable for developing cost-effective fuel cells. Since proton transport relies on the availability of water molecules which begin to evaporate above 100 °C, a significant drop in PC is observed above 100 °C. To overcome this limitation, we propose to incorporate protic ionic liquid (PIL) with a melting point of ~200 °C in sulfonated polyvinylidene fluoride (SPVDF)<sup>1</sup> polymer, enabling proton transport at higher temperatures (>100 °C) via the vehicular mechanism of proton conduction independent of water molecules.

A series of membranes were prepared corresponding to different weight percentages of PIL (5% - 30%) in SPVDF. Briefly, PIL and SPVDF are mixed in dimethylformamide (DMF), followed by the solution casting and drying in a vacuum oven<sup>2</sup>.

Figure 1(a) shows the measured proton conductivity at different temperatures for the fabricated membrane. It is observed that the membrane with 20 wt.% of PIL incorporated into SPVDF demonstrated around a 5-fold increase in proton conductivity (3.6 mS/cm at 110 °C) compared to the lower wt.% of PIL incorporated in SPVDF. We analyzed the thermal stability of the membranes using TGA-DTA measurements and observed that all the membranes exhibit good thermal stability (~240 °C), as shown in Fig. 1(b). The enhanced performance of membranes at elevated temperatures, combined with good thermal stability, makes them a competitive alternative for use as a polymer electrolyte membrane (PEM) in fuel cells.



**Figure 1: (a) proton conductivity and (b) thermal stability analysis for SPVDF PIL composite membranes.**

1. Rath R. *et al.*, *Mater. Chem. Phys.* **260**, 124148 (2021).
2. Wang G. *et al.*, *J. Membr. Sci.* **668**, 121239 (2023).



## Mn 含有非晶質炭素の膜厚と Mn 徐放量の関係

### Relationship between film thickness and Mn release amount of Mn-containing amorphous carbon

東京電機大学<sup>1</sup> ○(B4)佐藤 陸矢<sup>1</sup>, 金杉 和弥<sup>1</sup>, 平栗 健二<sup>1</sup>

Tokyo Denki University<sup>1</sup> ○Rikuya Sato<sup>1</sup>, Kazuya Kanasugi<sup>1</sup> and Kenji Hirakuri<sup>1</sup>

E-mail: 22ej054@ms.dendai.ac.jp

#### 【緒言】

先行研究において、生体必須微量元素である亜鉛(Zn)を含有した亜鉛含有非晶質炭素膜の優れた生物学的応答性や Zn 徐放現象が報告されている。しかし、Zn 以外の生体必須微量元素を非晶質炭素膜中に含有させた場合の効果については十分に調査されていない<sup>[1]</sup>。一方、マンガン(Mn)は、骨形成や抗酸化などに関与するため、非晶質炭素膜の生物学的応答性に影響を与える可能性がある。本研究では、生物学的応答性評価の前段階として、Mn 含有非晶質炭素(a-C:Mn)の膜厚と Mn 徐放量の関係を調査した。

#### 【実験方法】

C/Mn(Mn 濃度 30%)混合ターゲットを用いた Ar スパッタリング法によってシリコン基板上に膜厚の異なる 3 種類の a-C:Mn 膜をそれぞれ成膜した。成膜条件は、RF 電力 200W、ガス圧力 3.0Pa を固定とし、成膜時間を変更することで膜厚を 181-385nm の範囲に調整した。a-C:Mn 膜の基礎物性は、Raman 分光法、XPS 分析、AFM 分析、濡れ性評価により確認した。また、Mn 徐放量は、各 a-C:Mn 膜を 37℃の精製水に 24 時間浸漬した後、ICP-OES 分析で測定した。

#### 【実験結果】

a-C:Mn の膜厚と Mn 徐放量の結果を示す (Fig. 1)。全ての a-C:Mn サンプルにおいて極微量の Mn が検出された。また、a-C:Mn 膜が厚くなるほど Mn 徐放量も比例して増加する傾向が見られた。この Mn 徐放量の増加は a-C:Mn の厚膜化に伴う表面特性の変化が影響しているものと考えられる。膜構造含め詳細は当日報告する。

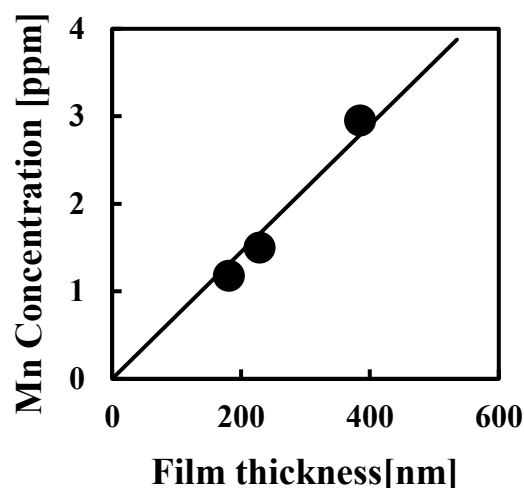


Fig1. The amount of Mn eluted from a-C:Mn into pure water

#### 【参考文献】

- [1] Saito *et al.*, Effects of zinc-containing diamond-like carbon coated splint on the healing of fractures in mice: A pilot study, *Diamond and Related Materials* 119 (2021)108574.

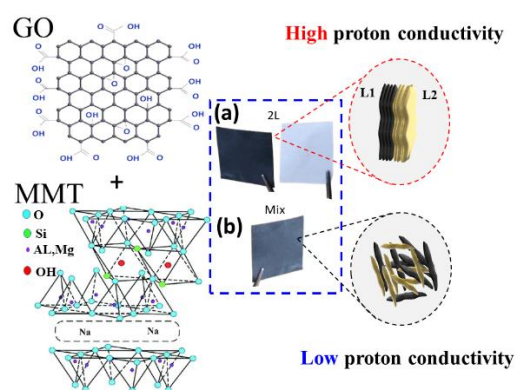
## Effect of Stacked Structure of GO and MMT composite on Proton Pathways in Proton Exchange Membranes

Beshoy Nasr, Kanishka De Silva, Masanori Hara, Chinnasamy Sengottaiyan, Masamichi Yoshimura

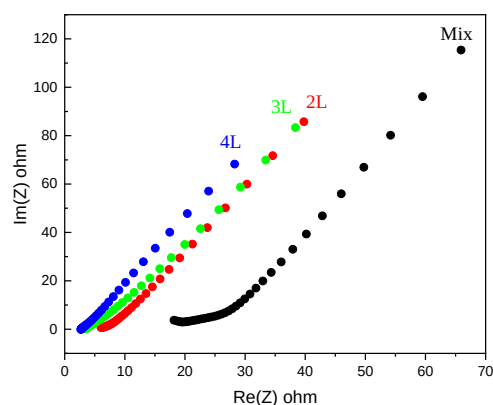
Toyota Technological Institute, Nagoya, 468-8511, Japan Email\*: [sd24503@toyota-ti.ac.jp](mailto:sd24503@toyota-ti.ac.jp)

Fuel cell membranes are crucial for proton conductivity, which directly impacts fuel cell performance. Recent studies have focused on improving proton conductivity and mechanical properties by incorporating fillers like graphene oxide (GO)<sup>1</sup> and montmorillonite (MMT)<sup>2</sup> clay into polymer membranes. These fillers enhance proton conductivity through their unique structures and ability to increase water uptake. However, the alignment and orientation of the membrane's internal structure, a key factor in proton pathway efficiency, have been largely overlooked. This study investigates the effect of membrane morphology on proton conductivity in fuel cell membranes. Membranes with different layer numbers were prepared using a layer-by-layer (LBL) solution casting technique.

**Fig. 1** shows the difference in morphology between the membranes prepared by the LBL method **(a)** and the mixed method **(b)**. In this study, an experiment was conducted to measure proton conductivity using electrochemical impedance spectroscopy (**Fig. 2**). The impedance in the mixed membrane is notably higher than that in the LBL membrane, confirming reduced efficiency of proton transport in the disordered structure. The proton conductivity measurements showed a clear increase with the number of layers. The 4-layer (4L) membrane demonstrated the highest conductivity, reaching 21 S/m, compared to 1.8 S/m in the mixed membrane under identical conditions. The 4L membrane's performance stems from stronger hydrogen bonding between layers and a continuous, ordered proton pathway. These factors enhance water retention and boost proton transfer. The results prove that increasing aligned, stacked layers markedly improve membrane structure and fuel cell performance.



**Fig. 1:** Schematic illustration of proton conductivity variation with membrane morphology. (a) shows the membrane prepared by layer-by-layer casting 2L. (b) shows the membrane prepared by mixing GO and MMT. The ratio between GO and MMT was kept constant throughout the experiment.



**Fig.2** Nyquist plot proton conductivity

### References:

- [1] Meng, Ziyi, *et al.* *ACS Applied Energy Materials* 6 (2023) 1771-1780.
- [2] Wang, Bei, *et al.* *ACS Applied Nano Materials* 6 (2023) 20355-20366.

## 酸・アルカリ溶液に対する Cu 含有 DLC 膜の耐腐食性評価

## Corrosion Resistance Evaluation of Cu-DLC Films under Acidic and Alkaline Conditions

東京電機大学<sup>1</sup>, 株式会社トッケン<sup>2</sup>○(M1)阿部 雄大<sup>1</sup>, 中嶋 隆剛<sup>2</sup>, 金杉 和弥<sup>1</sup>, 平栗 健二<sup>1</sup>Tokyo Denki Univ.<sup>1</sup>, Tokken Inc.<sup>2</sup>○(M1)Yudai Abe<sup>1</sup>, Takayoshi Nakajima<sup>2</sup>, Kazuya Kanasugi<sup>1</sup>, Kenji Hirakuri<sup>1</sup>

E-mail: 25kmj01@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、1980 年代より機械部材に対する表面改質手段として開発されている<sup>[1]</sup>。一方、銅 (Cu) は高い抗菌性を有する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 つの優れた特徴を併せ持った Cu 含有 DLC (Cu-DLC) 膜に着目し、これまでに Cu/C 混合ターゲット型 Ar マグネトロンスパッタリング法で作製した Cu-DLC について、優れたトライボロジー特性と良好な抗菌性を確認している<sup>[2]</sup>。しかし、生活用品などへの応用を見据えた場合には、洗剤のような酸やアルカリ溶液に対する Cu-DLC の耐腐食性を確認する必要がある。本研究では、純水と塩酸 (HCl)、水酸化カリウム水溶液 (KOH) に浸漬させた時の Cu-DLC の膜構造および表面特性変化を調査した。

【実験方法】Cu/C 混合ターゲット (Cu:C = 30:70) 型 Ar マグネトロンスパッタリング法を用いて、SUS304 基板上に Cu-DLC を成膜した。作製した Cu-DLC 試料を HCl(10%)、KOH(5%)、純水にそれぞれ 24 時間浸漬し、その前後での膜物性を確認した。膜物性評価は、EPMA 分析による Cu 含有量評価、AFM 分析による表面粗さ評価、Raman 分光法による膜構造評価、XPS 分析による表面組成評価を行った。

【結果】各溶液の浸漬前後で Cu-DLC 膜のラマンスペクトルは、いずれも大きな違いは見られず、構造の変化は確認されなかった。Cu-DLC 膜中の Cu 量については、水浸漬後は大きな変化は示さなかったが、HCl, KOH 溶液浸漬試料では、Cu 濃度が減少することが分かった(Fig. 1)。試料中の元素濃度に関するこのプロセスは、Cu-DLC 膜中の Cu が  $\text{CuCl}_2$  や  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  などの塩化銅や可溶性イオンへと変化し、溶液中へ溶出したためと考えられる。詳細は、当日発表予定である。

【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] K. Kanasugi, et al. *Coatings* (2025), 15(5), 559

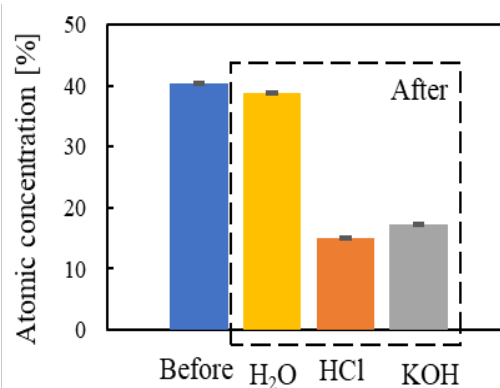


Fig.1 Cu content before and after immersion.

## 亜鉛徐放型非晶質炭素膜による前立腺癌細胞の増殖抑制効果

Effect of Zinc-releasing amorphous carbon film on inhibiting the proliferation of prostate cancer cells

東京電機大学<sup>1</sup>, 東京慈恵会医科大学<sup>2</sup> <sup>○</sup>(M1)長島 幹太<sup>1</sup>, 金杉 和弥<sup>1</sup>, 鎌田 裕子<sup>2</sup>,

宮本 将平<sup>2</sup>, 村橋 睦了<sup>2</sup>, 平栗 健二<sup>1</sup>

Tokyo Denki Univ.<sup>1</sup>, The Jikei University School of Medicine.<sup>2</sup>,

<sup>○</sup>Kanta Nagashima<sup>1</sup>, Kazuya Kanasugi<sup>1</sup>, Yuko Kamata<sup>2</sup>, Shohei Miyamoto<sup>2</sup>, Mutunori Miyamoto<sup>2</sup>,

Kenji Hirakuri<sup>1</sup>

E-mail: 25kmj45@ms.dendai.ac.jp

### 1. まえがき

前立腺癌治療法の 1 つである永久挿入密封小線源治療法は、放射線を放出するシードと呼ばれる純チタン製カプセルを前立腺内部に 50~100 個挿入し、数年単位の長期間に渡って前立腺内部から放射線を照射することで癌細胞を死滅させる治療法である。しかし、放射線量を上げて癌細胞の増殖を抑えようとする人体への負担が大きくなる課題がある。一方、先行研究において、亜鉛は前立腺癌細胞の増殖抑制に寄与することが報告されている<sup>[1]</sup>。それ故、従来の放射線に加えて亜鉛を徐放することにより、人体に対する負担を維持した状態で治療効果を高められる可能性がある。

本研究では、上記シードに対する亜鉛徐放型の非晶質炭素膜(a-C:Zn)の適用を目指し、まずは原理確認として、a-C:Zn 膜による前立腺癌細胞の増殖抑制効果を *in vitro* 試験において評価した。

### 2. 実験方法

本実験では、C/Zn 混合ターゲット型大電力パルススパッタリング法を用い、細胞培養試験用 24 穴培養皿(IWAKI, 型式: 3820-024)と分析用チタン基板(TP340)に亜鉛を含有していない非晶質炭素(a-C)膜と a-C:Zn 膜(Zn30%)をそれぞれコーティングした。それらサンプルの物性はラマン分光分析、ICP-OES 分析、XPS 分析、ボールオンディスク試験、AFM 分析によって評価した。細胞培養試験では、細胞種にヒト前立腺癌細胞(LNCaP, PC-3)を用い、未成膜の培養皿(Control)も含めて 6 日間の細胞培

養を実施した。培養後、細胞を回収し、トリパンブルー染色を行った後に顕微鏡下で生細胞数を測定した。

### 3. 実験結果

細胞培養試験の結果を Fig.1 に示す。

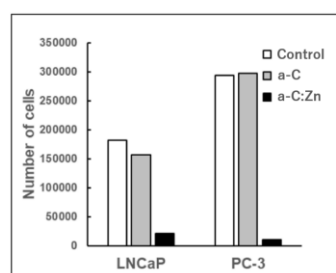


Fig. 1 Cell proliferation experiment results

Fig.1 より、a-C:Zn を成膜した細胞培養皿は LNCaP、PC-3 のどちらのヒト前立腺癌細胞株においても著しく細胞増殖を抑制する効果が確認された。この結果は、先行研究の亜鉛作用を支持するように、a-C:Zn 膜中から徐放される微量の亜鉛によって前立腺癌細胞の増殖を抑制したものと考えられる。a-C:Zn 膜の物性については当日報告する。

### 参考文献

[1] Liang JY et al. Prostate. 40:200-207(1999)

## ダイヤモンド NV センターにおける光学冷却パワーの推定

### Estimation of optical cooling power on diamond NV centers

千葉大院理

○(M2)間中 遥希, 山田 泰裕

Chiba Univ.

○Haruki Manaka, Yasuhiro Yamada

E-mail:24wm2107@student.gs.chiba-u.jp

非接触で物質を冷やすことができる手法として光学冷却が注目されている。固体での光学冷却にはアンチストークス (AS) 発光—励起光よりも高いエネルギーの発光—が用いられる。発光効率が十分高く、AS 発光が見られる物質であれば、光吸収と AS 発光過程を通じて物質内部のエネルギーは外部に流出し、物質の温度は下がる。この現象が AS 光学冷却であり、希土類ドープ結晶や半導体で確認されている[1]。我々は新たな光学冷却材料として高い発光効率と AS 発光が確認されているダイヤモンド窒素欠陥中心(NV センター)に注目した[2]。ダイヤモンドは生体親和性が高いため、凍結手術のような医療分野への応用も期待されている[3]。さらに、ダイヤモンド量子欠陥では量子コヒーレンス制御によって通常の AS 光学冷却を超える冷却効率を実現できるという予測もあり[4]、NV センターは魅力的な研究対象である。しかし、NV センターには中性の電荷状態の  $NV^0$  と負の一価の電荷状態の  $NV^-$  が存在し、光吸収に伴い  $NV^0$  と  $NV^-$  間を遷移する[5]。したがって、AS 光学冷却に利用する  $NV^-$  が光照射下でどのくらい存在しているかが光学冷却パワーの算出に必要である。そこで本研究では、NV センターにおける緩和ダイナミクスを明らかにすることで全 NV センターに占める  $NV^-$  の割合を算出し、正確な冷却パワーの推定を目的とした。

まず、光吸収を伴う  $NV^0$  と  $NV^-$  間の遷移と光吸収を伴わない遷移を考慮した NV センターの緩和モデルを仮定し、発光寿命の励起光強度依存性測定と時間分解発光測定から各状態間の遷移レートをフィッティングにより求め、それらの値から励起光照射時の全 NV センターに占める  $NV^-$  の存在比を推定した。また、発光励起スペクトル測定から冷却ゲインスペクトル (冷却パワーの励起波長依存性) を算出し、 $NV^-$  を用いた AS 光学冷却には 98%以上の発光効率が必要であることを明らかにした。さらに、各発光効率での冷却パワーを最大にする励起波長を求めた。これらの情報から、各発光効率における最大冷却パワーの推定を行い、NV センターにおける AS 光学冷却の実現性について議論する。

本研究の一部は公益財団法人 旭硝子財団 研究奨励の支援による。

[1] Y. Yamada, et al., Nano. Lett. **24**, 26, 11255-11261(2024). [2] T. T. Tran, et al., Sci. Adv. **5**, eaav9180 (2019). [3] M. Kern, et al., Phys. Rev. B **95**, 235306 (2017). [4] L. Tude, et al., Phys. Rev. Lett. **132**, 266901 (2024). [5] L. Hacquebard, et al., Phys. Rev. A **97**, 063408 (2018).



# 可視光応答型水分散ナノダイヤ光触媒による CO<sub>2</sub> 還元反応の定量評価

## Evaluation of CO<sub>2</sub> reduction by visible light-responsive water-dispersed nanodiamonds

金沢大<sup>1</sup>, 株式会社ダイセル<sup>2</sup> ○濱中 真法<sup>1</sup>, 末吉 奈月<sup>1</sup>, 加賀 彬<sup>2</sup>, 吉川 太朗<sup>1,2</sup>,  
徳田 規夫<sup>1</sup>, 浅川 雅<sup>1</sup>

Kanazawa Univ.<sup>1</sup>, Daicel Co.<sup>2</sup>, °Masanori Hamanaka<sup>1</sup>, Natsuki Sueyoshi<sup>1</sup>, Akira Kaga<sup>2</sup>,  
Taro Yoshikawa<sup>1,2</sup>, Norio Tokuda<sup>1</sup>, Hitoshi Asakawa<sup>1</sup>

E-mail: masanori130910@stu.kanazawa-u.ac.jp, hi\_asa@staff.kanazawa-u.ac.jp

太陽光エネルギーで二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を有用物質へ変換できる可視光応答型光触媒を実用化できれば、脱炭素社会の実現や産業界の発展に大きく貢献できる。その候補物質の一つとして、機械的・化学的安定性を有するダイヤモンドがある。窒素などの不純物ドーピングによるバンドギャップ制御により可視光応答性を付与でき、終端構造の制御により電子が自発的に放出される負の電子親和力(Negative electron affinity, NEA)を持つと考えられている。従って、可視光による電子励起と NEA 特性により生じる溶媒和電子によって、高い還元触媒能を持つことが期待される。しかし、爆轟法で調製した直径数ナノメートルのナノダイヤが実際に可視光応答型の光触媒として利用できるか不明であった。そこで本研究では、水分散ナノダイヤの CO<sub>2</sub> 還元触媒としての性能に加えて、反応条件や終端構造などの違いが CO<sub>2</sub> 還元能に対して及ぼす影響について評価した。密閉反応器中の水分散ナノダイヤに CO<sub>2</sub> バブリングしながら可視光を照射し、生成気体をガスバックに捕集した。一定時間ごとにガスクロマトグラフィーで一酸化炭素(CO)濃度をモニタした結果、光の ON/OFF や光強度に応答して CO 濃度が増加し、CO<sub>2</sub>還元による CO<sub>2</sub>→CO 反応の進行を確認した。液相生成物は反応後の水分散ナノダイヤを高速液体クロマトグラフィーで分析し、種々の CO<sub>2</sub> 還元生成物を確認できた。その結果、光照射条件や終端構造の違いにより生成物の選択性や生成量が変化することも明らかになった。以上の成果により、ナノダイヤが可視光応答型の光触媒として CO<sub>2</sub> 還元能を有し、種々の条件でその反応選択性を制御できる可能性を示した。

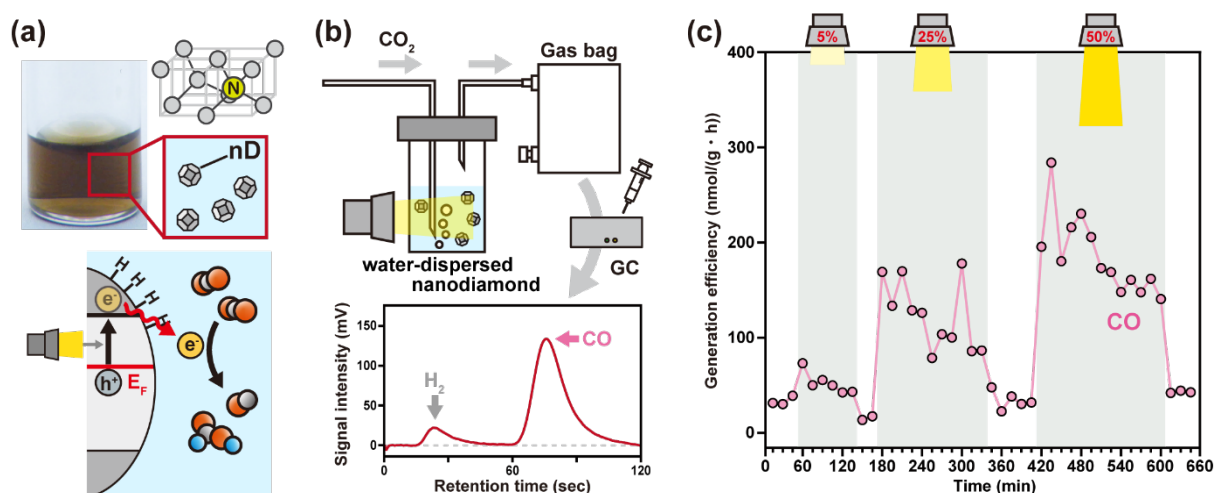


Figure 1. (a) Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by water-dispersed nanodiamond. (b) Developed system for quantitative evaluation of CO<sub>2</sub> reduction with GC. (c) Visible light-CO production relationship.

## 極性分子によって誘起された水素終端ダイヤモンドの伝導性

### Conductivity of hydrogen-terminated diamonds induced by polar molecules

北大院工<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup> ◯森 皓平<sup>1</sup>, 関 裕平<sup>1</sup>, 樋口 幹雄<sup>1</sup>, 新井 則義<sup>1</sup>, 梅沢 仁<sup>2</sup>, 金子 純一<sup>1</sup>

Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup> ◯Mori Kohei<sup>1</sup>, Seki Yuhei<sup>1</sup>, Higuchi Mikio<sup>1</sup>, Arai Noriyoshi<sup>1</sup>,  
Umezawa Hitoshi<sup>2</sup>, Kaneko Junichi H.<sup>1</sup>

E-mail: mori.kohei.d9@elms.hokudai.ac.jp

【背景】ダイヤモンドのバンドギャップは 5.47 eV と大きく、パワー半導体や無線通信への応用が期待されている。水素終端されたダイヤモンドは大気に曝されると、ダイヤモンドの表面近傍に 2 次元正孔ガス(2DHG)が誘起されることが知られており、2DHG を用いた p チャネル電界効果トランジスタの開発が盛んに行われている。これまでにシート抵抗の低下を目指して水素終端表面の修飾に関する研究が行われているが、2DHG が誘起されるメカニズムについてまだ解明されていない。Kubovic らは O<sub>3</sub> や NO<sub>2</sub> 等の分子吸着による伝導性の誘起を報告している[1]。この報告から、我々は極性分子を水素終端表面に吸着させることで伝導性を得ることができると考えた。本研究では、いくつかの極性有機分子を水素終端表面に吸着させてシート抵抗を評価した。

【実験】EDP 社製(100)単結晶ダイヤモンド 5 mm 角基板上に、マイクロ波プラズマ(MP)CVD 装置でノンドーブ層をエピタキシャル成長させた。次に MPCVD 装置で水素終端処理(圧力: 50 torr, H<sub>2</sub> 流量: 250 sccm, 基板温度: 900-916 °C)を 15 分間実施した。水素終端化されたダイヤモンドを液体の極性分子に 15 分間浸漬後、そのシート抵抗を測定した。

【結果と考察】各極性分子に浸漬した水素終端ダイヤモンドのシート抵抗を Fig. 1 に示す。すべての極性分子に対して浸漬後すぐに伝導性が発現した。極性分子が水素終端表面に吸着するモデルを Fig. 2 に示す。炭素と水素の電気陰性度の差によって水素終端ダイヤモンド表面は δ<sup>+</sup> となり、極性分子は静電引力により水素終端表面に吸着する。Strobel らはフッ化フラーレンによって伝導性が誘起されるメカニズムを surface transfer doping モデルで説明している[2]。このモデルによると、水素終端ダイヤモンドに分子が吸着するとフェルミ準位が等しくなるまで電子がダイヤモンド側から分子の LUMO へ移動し、ダイヤモンド表面近傍に p 型伝導性が発現する。今回用いた極性有機分子でも同様のメカニズムでダイヤモンド表面近傍にホールが誘起されているものと考えられる。

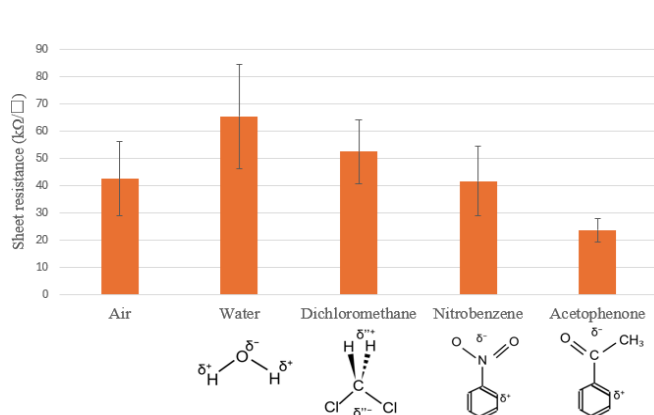


Fig. 1. Sheet resistances of hydrogen-terminated diamonds soaked in various polar molecules.

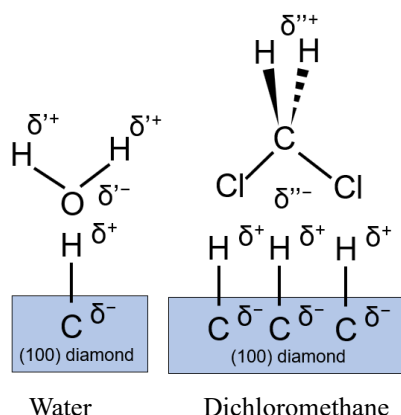


Fig. 2. Adsorption model of polar molecules on a hydrogen-terminated diamond surface.

【謝辞】本研究の一部は F-REI 委託研究費(JPFR25010501)、防衛装備庁が実施する安全保障技術研究推進制度 JPJ004596 の支援を受けて実施された。

#### 【参考文献】

- [1] M. Kubovic et al., Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 110208.
- [2] P. Strobel et al., Diam. Relat. Mater. 14 (2005) 451.

## 縦型ダイヤモンドショットキーバリアダイオードのアンペア級動作

## Ampere-class diamond vertical Schottky barrier diodes

産総研<sup>1</sup>, 九大院総理工<sup>2</sup>○(M2) 白髪 純也<sup>1,2</sup>, Sreenath Mylo Valappil<sup>1,2</sup>, 吉武 剛<sup>2</sup> 大曲 新矢<sup>1</sup>AIST<sup>1</sup>, IGSES, Kyushu Univ.<sup>2</sup>○Junya Shiraga<sup>1,2</sup>, Sreenath Mylo Valappil<sup>1,2</sup>, Tsuyoshi Yoshitake<sup>2</sup>, Shinya Ohmagari<sup>1</sup>

E-mail: shiraga.junya@aist.go.jp

【背景】ダイヤモンドはワイドギャップ (5.47 eV)、高い絶縁破壊電界 (10 MV/cm) 等の優れた物性から次世代パワー半導体材料として期待されている。しかし、ダイヤモンドショットキーバリアダイオード (SBD) に関する研究報告の多くは電極サイズ  $10^{-3} \text{ cm}^2$  未満のデバイスを使用したものであり、実用的な回路への搭載に向け、基板内転位の抑制とデバイスサイズ拡大の同時実現が求められる<sup>[1,2]</sup>。これまでに我々は、エピタキシャル成長の際、転位の伝播が抑制可能な金属援用終端法 (MAT 法) を用いて擬似縦型 SBD を作製し、面内におけるデバイス特性の均一性向上および有効ショットキーコンタクトの拡大を報告してきた<sup>[1,3]</sup>。本研究では直径 1 mm サイズ ( $7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ ) までの縦型 SBD を作製し、その電気的特性について調査した。

【実験方法】Fig.1 に作製した縦型 SBD の構造を示す。下地基板には CVD 製の高濃度ボロンドープダイヤモンド (001) を用いた。熱フィラメント CVD 法により p+ MAT バッファ層を形成し、マイクロ波プラズマ CVD 法により p-ドリフト層を成長した。ダイヤモンド表面に酸素終端化処理を行い、電子ビーム蒸着により直径 100  $\mu\text{m}$ 、200  $\mu\text{m}$ 、1 mm の Mo/Au ショットキー電極を形成した。

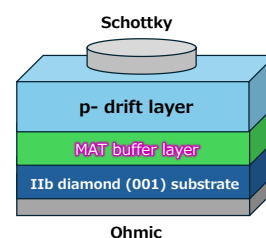
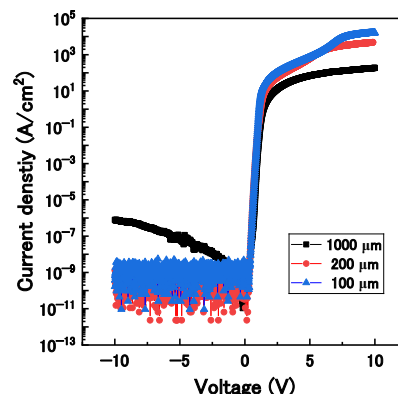


Fig.1 Schematic diagram of diamond vertical SBD.

【結果・考察】室温における電流-電圧 ( $J$ - $V$ ) 特性を Fig.2 に示す。全てのサイズのデバイスで整流作用が得られ、理想因子から再結合を伴う拡散電流が支配的であることが示された。直径 1 mm の SBD においても ON/OFF 比 ( $\pm 10 \text{ V}$ )  $> 10^8$  を実現した。MAT 法による貫通転位の低減が逆方向リーク電流の効果的な抑制に寄与したと考えられる。また、順方向特性において、直径 100  $\mu\text{m}$  SBD の電流密度は自己発熱効果により急激に増加し<sup>[4]</sup>、10 V 印加時には実電流 1.26 A を示した。この結果は高電流動作可能なダイヤモンドパワーデバイスの実現に向け、重要な知見を提供するものである。

Fig.2  $J$ - $V$  characteristics of vertical SBDs.

【参考文献】[1] P. Sittimart *et al.*, Diam. Relat. Mater. **147**, 111346 (2024), [2] H. Umezawa *et al.*, Appl. Phys. Express **6**, 011302 (2013), [3] S. Ohmagari *et al.*, Phys. Status Solidi A **216**, 1900498 (2019), [4] A. Traoré, Université Grenoble-Alpes, PhD Thesis (2014).

# イオン注入法により埋め込み電極を形成した 水素終端ダイヤモンド MOSFET の試作と特性評価

## Fabrication and Characterization of H-terminated Diamond MOSFETs with Buried Electrodes Formed by Ion Implantation

北大院工<sup>1</sup>, 神奈川大学<sup>2</sup>, 産総研<sup>3</sup> °上原 さくら<sup>1</sup>, 関 裕平<sup>1,2</sup>, 星野 靖<sup>2</sup>, 梅沢 仁<sup>3</sup>, 金子 純一<sup>1</sup>  
Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, Kanagawa Univ.<sup>2</sup>, AIST.<sup>3</sup> °Uehara Sakura<sup>1</sup>, Seki Yuhei<sup>1</sup>, Hoshino Yasushi<sup>2</sup>,  
Umezawa Hitoshi<sup>3</sup>, Kaneko Junich H.<sup>1</sup>  
E-mail: [uehara.sakura.e4@elms.hokudai.ac.jp](mailto:uehara.sakura.e4@elms.hokudai.ac.jp)

【はじめに】福島第一原子力発電所事故が契機となり、原子炉の設計や審査に関する新規性基準が定められた。その一つに過酷事故対応があり、これに答えるため我々は耐放射線性・高温動作性に優れるダイヤモンド半導体デバイスの開発を進めてきた[1]。また福島第一原子力発電所廃炉事業への適用も求められており、前置増幅器や無線用アナログデバイスに加え、ロボット制御用デジタルデバイスを目指した開発を進めている。

デジタル回路の高集積化に向け、ダイヤモンドトランジスタ(FET)の p<sup>+</sup>領域の形成にはイオン注入技術が不可欠である。本研究ではソース・ドレイン電極の p<sup>+</sup>領域を高濃度イオン注入技術[2]により形成した水素終端ダイヤモンド MOSFET を試作した。一般にダイヤモンドに対するイオン注入により形成した p<sup>+</sup>領域は CVD 法と比較して導電性に劣るとされる。そこで同一寸法・同一プロセスで、CVD 法により p<sup>+</sup>領域を形成した MOSFET を作製し、両者の特性を定量的に比較した。

【実験方法】Fig.1(a)に示すように、チャネル長  $L_G = 6 \mu\text{m}$ 、チャネル幅  $W_G = 200 \mu\text{m}$  の MOSFET を試作した。p<sup>+</sup>領域の形成法として CVD 法(CVD-FET)とイオン注入法(Impla-FET)を用いた。イオン注入法では、基板温度  $800^\circ\text{C}$  で B イオンを加速エネルギー 20, 30, 50 keV, ドーズ量  $4.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  で注入後、 $1300^\circ\text{C}$  で 2 時間のアニール処理を行い、厚さ約 70 nm・濃度  $3.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  の p<sup>+</sup>層を形成した。CVD 法では、HFCVD にて約 160 nm 厚さの B ドープ層を成長させた。両手法で、p<sup>+</sup>領域を形成した後に水素終端処理を行い、その後ゲート絶縁膜として ALD 法で厚さ約 30 nm の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を成膜し、Ti/Pt/Au をゲート・ソース・ドレイン電極として形成した。2 つの FET は p<sup>+</sup>層の製作手法以外は全く同一のプロセス、寸法で製作した。作製した素子の断面図を Fig. 1(b)(c)に示す。室温にて電流電圧測定を行い、両試料のトランジスタ特性を比較した。

【実験結果と考察】Fig. 2 に作製した MOSFET の  $I_{\text{DS}}\text{-}V_{\text{DS}}$  特性を示す。Impla-FET において  $V_{\text{DS}} = -10 \text{ V}$ ,  $V_{\text{GS}} = -2 \text{ V}$  の条件下での最大ドレイン電流密度( $I_{\text{DS\_MAX}}$ )は  $-16.7 \text{ mA/mm}$  となった。この値は CVD-FET の  $-2.53 \text{ mA/mm}$  の約 6.6 倍であった。これは、p<sup>+</sup>領域が埋め込み型となったことで水素終端層との接続領域が増加し、キャリア移動が円滑になったことが要因と考えられる。予想に反しイオン注入技術により従来手法より高性能なダイヤモンド MOSFET の製作に成功した。さらに詳細な議論を行うために、Transmission Line Method 構造を組み込んだデバイス評価を行う予定であり、この結果については当日発表する。

【謝辞】本研究の一部は F-REI 委託研究費(JPFR25010501)、防衛装備庁が実施する安全保障技術研究推進制度 JPJ004596 の支援を受けて実施された。

【参考文献】[1] T. Yamaguchi et al., Appl. Phys. Lett. 118, 162105 (2021) [2] Y. Seki et al., Jpn. J. Appl. Phys. 59 021003 (2020)

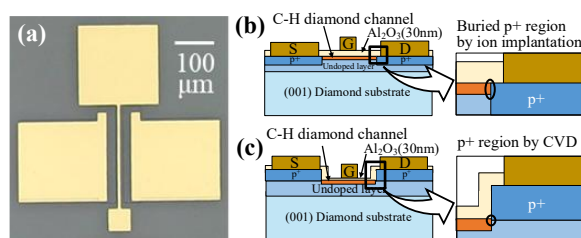


Fig. 1 (a) Optical image of the fabricated diamond MOSFET, and Cross-sectional view of MOSFET with p<sup>+</sup> region formed (b) by ion implantation and (c) by CVD

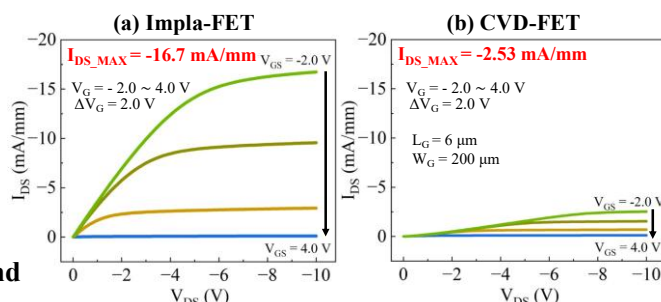


Fig. 2  $I_{\text{DS}}\text{-}V_{\text{DS}}$  characteristics of diamond MOSFETs: (a) Impl-FET (b) CVD-FET



## 縦型ダイヤモンド MOSFET を志向したトレンチ型側壁コンタクト構造

## Trench-type contact structure for vertical-type diamond MOSFET

Power Diamond Systems<sup>1</sup>, 早大<sup>2</sup>, 九工大<sup>3</sup>庄司駿輔<sup>1,2</sup>, 太田康介<sup>1,2</sup>, 大井信敬<sup>1</sup>, 渡邊晃彦<sup>3</sup>, 大村一郎<sup>3</sup>,植田研二<sup>2</sup>, 川原田洋<sup>1</sup>, 藤嶋辰也<sup>1</sup>Power Diamond Systems<sup>1</sup>, Waseda Univ.<sup>2</sup>, Kyushu Institute of Technology<sup>3</sup>S. Shoji<sup>1,2</sup>, K. Ota<sup>1,2</sup>, N. Oi<sup>1</sup>, A. Watanabe<sup>3</sup>, I. Omura<sup>3</sup>,K. Ueda<sup>2</sup>, H. Kawarada<sup>1</sup>, T. Fujishima<sup>1</sup>

E-mail: shunsuke.shoji@powerdiamondsys.com

ダイヤモンドは高絶縁破壊電界強度や高熱伝導率などの特徴から、次世代パワーデバイスの材料として注目されている。その中で、我々のグループでは縦型水素終端ダイヤモンド MOSFET に関する研究を報告してきた [1]。縦型構造の MOSFET では、p 型ソース層を貫通して下部のエピタキシャル層まで到達するトレンチ型の電極コンタクトが望ましいが、現状では、高濃度 B ドープ層の最表面に形成されるプレーナー型コンタクト構造でのコンタクト抵抗低減に関する研究にとどまっている [2]。本研究では、縦型水素終端ダイヤモンド MOSFET への適用を目的とした、トレンチ型側壁コンタクト構造の作製及びコンタクト抵抗の評価を行った。

Fig.1 に本研究で作製した B ドープダイヤモンドに対する (a) トレンチ型側壁コンタクト構造および (b) 最表面に電極を形成したプレーナー型の従来構造の断面図を示す。(100)ダイヤモンド(N 濃度:  $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) 基板上に、MPCVD 法を用いて Unintentionally-doped (UID) 層をエピタキシャル成長させたのち、SiO<sub>2</sub> マスクを用いて MPCVD 法にて B ドープダイヤモンド層(B 濃度:  $\sim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) を選択的に形成した SiO<sub>2</sub> 絶縁膜堆積後、ICP-RIE によりトレンチ構造を形成し、最後にスパッタ法にて、TLM パターン用の電極を形成した。TLM 法を用いた電気特性評価後、500°C で 30 分間の真空アニール処理を行い、再度電気特性評価を行った。

Fig.2 に I-V 特性を示す。これより、トレンチ型コンタクト構造においてもオーミックコンタクトが形成されていることを確認した。この結果は、B ドープダ

イヤモンドに対して、ICP-RIE により形成した側壁部の電極のみでオーミックコンタクトが形成できたことを示している。TLM 法より算出したトレンチ型のコンタクト抵抗は  $0.10 \sim 0.53 \text{ } \Omega \text{mm}$  であり、先行研究で報告されているプレーナー型の値 [2] と同程度であった。以上の結果は、トレンチ型コンタクト構造が RIE によりエッチングされた側壁部においても良好なオーミックコンタクトが形成可能であることを示唆している。

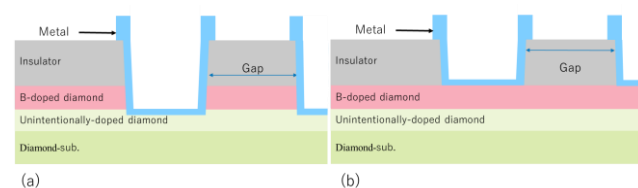


Fig.1 Schematic cross-sectional view of TLM patterns  
(a) with trench-type contact structure, (b) with planar-type contact structure

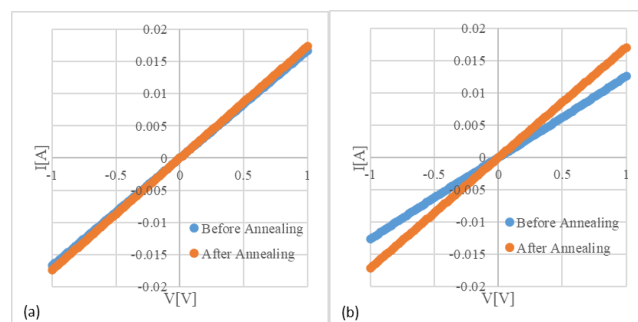


Fig.2 I-V characteristics before and after annealing for  
(a) with trench-type contact structure, (b) with planar-type contact structure

この成果は、NEDO（国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構）の委託業務（JPNP14004）の結果得られたものです。

[1] N. Oi, et al. IEEE EDL, vol. 45, no. 9, 2024.

[2] K. Kudara, et al. Carbon, 188, 2022.



**[9a-P02-1~24] 6.3 Oxide electronics**

[9a-P02-1]

Effect of Al substitution on the charge-discharge characteristics of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nanofibers○Syota Umeki<sup>1</sup>, Masafumi Obara<sup>1</sup>, Teruaki Nomiyama<sup>1</sup>, Yuji Horie<sup>1</sup> (1.Kagoshima Univ.)

[9a-P02-2]

Fabrication of Nb:SnO<sub>2</sub> conductive nanofiber nonwoven fabric and its application to battery collector electrode○Kentaro Matsuda<sup>1</sup>, Kento Uchida<sup>1</sup>, Masafumi Obara<sup>1</sup>, Yuta Sasaki<sup>1</sup>, Teruaki Nomiyama<sup>1</sup>, Yuji Horie<sup>1</sup> (1.Kagoshima Univ.)

[9a-P02-3]

Single Crystalline Growth of  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  Thin Films via Surface Structure Control of Substrates towards Electrical Manipulation of the Charge Ordering○Atsushi Fukuchi<sup>1</sup>, Hiroyuki Kobayashi<sup>2</sup>, Hiroki Arisawa<sup>1,3,4</sup>, Eiji Saitoh<sup>1,3,4,5,6</sup>, Satoshi Okamoto<sup>1,2</sup> (1.UT-Sumitomo Chemical Cooperation Program, 2.Sumitomo Chemical Collaborative Research Cluster, 3.Dept. Appl. Phys, Univ. Tokyo, 4.RIKEN CEMS, 5.BAI Univ. Tokyo, 6.AIMR Tohoku Univ.)

[9a-P02-4]

Valence state and electronic structure of *c*-axis oriented ZnO:Eu thin film by soft-X-ray spectroscopy○Eiki Masutomi<sup>1</sup>, Yicheng Wang<sup>1</sup>, Ryota Morizane<sup>1</sup>, Dasisuke Shiga<sup>2</sup>, Hiroshi Kumigashira<sup>2</sup>, Tohru Higuchi<sup>1</sup> (1.Tokyo Univ.Sci., 2.Tohoku Univ)

[9a-P02-5]

Suppression of ferromagnetism in rippled  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  membrane○Kota Kanda<sup>1</sup>, Junichi Shiogai<sup>1,2</sup>, Ryuji Atumi<sup>1</sup>, Takamasa Usami<sup>2</sup>, Takumi Yamazaki<sup>3</sup>, Kohei Ueda<sup>1,2</sup>, Takeshi Seki<sup>3</sup>, Shigeki Miyasaka<sup>4</sup>, Jobu Matsuno<sup>1,2</sup> (1.Dept. of Phys., Univ. of Osaka, 2.OTRI-Spin, Univ. of Osaka, 3.IMR, Tohoku Univ, 4.Dept. of Mater. Sci., Univ. of Hyogo)

[9a-P02-6]

Growth of epitaxial SrCrO<sub>3</sub> thin films and investigation of antiferromagnetic metallic behavior○Wataru Yoshida<sup>1</sup>, Junichi Shiogai<sup>1,3</sup>, Kohei Ueda<sup>1,2,3</sup>, Jobu Matsuno<sup>1,2,3</sup> (1.Univ. of Osaka, 2.CSRN, Univ. of Osaka, 3.OTRI-Spin, Univ. of Osaka)

[9a-P02-7]

Carrier Density Control via PLD Kinetic Energy Tuning in  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$  Heterostructures○(D)JIWON YANG<sup>1</sup>, Lippmaa Mikk<sup>1</sup> (1.ISSP, UTokyo)

[9a-P02-8]

MBE growth and structural characterization of MoO<sub>3</sub> thin films grown on an SrTiO<sub>3</sub> substrate with a step-terrace surface○(M1)Yuto Kanbayashi<sup>1</sup>, Hiroto Tsuruyama<sup>1</sup>, Sena Yamamoto<sup>1</sup>, Yuichi Hirofuji<sup>1</sup>, Nobuya Hiroshiba<sup>1</sup>, Kazuto Koike<sup>1</sup> (1.Osaka Inst. of Tech. NMRC)

[9a-P02-9]

Improvement of infrared light switching characteristics under applied voltage in VO<sub>2</sub>/ZnO/AZO/polyimide multilayer structures

○(M2)Rai Hiranabe<sup>1</sup>, Peng Yu<sup>1</sup>, Tian Lan<sup>1</sup>, Kunio Okimura<sup>1</sup> (1.Graduate School of Engineering, Tokai Univ.)

---

[9a-P02-10]

A Study on Voltage-Induced Insulator-Metal Transition in VO<sub>2</sub>/AZO Multilayer Films - Effect of Temperature Variation on the Transition Period of VO<sub>2</sub> Films -

○(M1)Tian Lan<sup>1</sup>, Peng Yu<sup>1</sup>, Rai Hiranabe<sup>1</sup>, Kunio Okimura<sup>1</sup> (1.Graduate School, Tokai Univ.)

---

[9a-P02-11]

Valence state and electronic structure for metal-insulator transition of b-axis oriented VO<sub>2</sub> thin film

○Naohiro Egawa<sup>1</sup>, Taisei Yamada<sup>1</sup>, Naoya Arihara<sup>1</sup>, Daisuke Shiga<sup>2</sup>, Hiroshi Kumigashira<sup>2</sup>, Tohru Higuchi<sup>1</sup> (1.Tokyo Univ. Sci., 2.Tohoku Univ.)

---

[9a-P02-12]

Effect of GST crystallization of the GST capping Layer on the Insulator-Metal Transition properties of epitaxial VO<sub>2</sub> films on TiO<sub>2</sub>(001) substrate

○(M1)Keisuke Kudo<sup>1</sup>, Yiqi Liu<sup>1</sup>, Kunio Okimura<sup>1</sup>, Joe Sakai<sup>2</sup>, Satoshi Katano<sup>3</sup>, Yuji Muraoka<sup>4</sup>, Masashi Kuwahara<sup>5</sup> (1.Graduate School of Engineering, Tokai Univ., 2.Toshima Manufacturing Co., Ltd., 3.Toyo Univ., 4.RIIS, Okayama Univ., 5.AIST)

---

[9a-P02-13]

Direct Detection of High Energy Rays by Hybrid Detectors based on Ce:YAP Scintillator and TiO<sub>2</sub>Thin Film

○Yuki Maruyama<sup>1</sup>, Marilou Cadatal-Raduban<sup>2,3</sup>, Kota Hibino<sup>1</sup>, Michal Kohout<sup>4</sup>, Kohei Yamanoi<sup>3</sup>, Carlito S. Ponseca Jr.<sup>5</sup>, Zdenek Hubicka<sup>4</sup>, Jiri Olejnicek<sup>4</sup>, Shingo Ono<sup>1</sup> (1.Nagoya Institute of Technology, 2.Unitec Institute of Technology, 3.Osaka Univ., 4.Czech Academy of Sciences, 5.Gulf Univ.)

---

[9a-P02-14]

Influence of fluoride thin film/oxide substrate interface on ultraviolet photoconductivity

○Kota Hibino<sup>1</sup>, Yuki Maruyama<sup>1</sup>, Gakuto Ozawa<sup>1</sup>, Toru Asaka<sup>1</sup>, Shizuka Seto<sup>1</sup>, Takashi Matsubara<sup>1</sup>, Ayako Iwasaka<sup>1</sup>, Yoko Sakurai<sup>1</sup>, Kohei Yamanoi<sup>2</sup>, Michal Kohout<sup>3</sup>, Marilou Raduban<sup>2,4</sup>, Jiri Olejnicek<sup>3</sup>, Shingo Ono<sup>1</sup> (1.Nagoya Institute of Technology, 2.Institute of Laser Engineering, Osaka Univ., 3.Czech Academy of Sciences, 4.Massey Univ.)

---

[9a-P02-15]

Electronic structure and carrier density of new oxide semiconductor Sc-doped TiO<sub>2</sub> thin film

○Reina Fujita<sup>1</sup>, Tomohiro Yabuki<sup>1</sup>, Rinna Kunishi<sup>1</sup>, Daisuke Shiga<sup>2</sup>, Hiroshi Kumigashira<sup>2</sup>, Tohru Higuchi<sup>1</sup> (1.Tokyo Univ. Sci., 2.Tohoku Univ.)

---

[9a-P02-16]

Photocatalytic activity of ZnO nanorods prepared by water bath synthesis

○Keita Yamamoto<sup>1</sup>, Naoki Shimosako<sup>1</sup> (1.Shizuoka Univ.)

---

[9a-P02-17]

Comparison of photocatalytic activities between MoO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> using QCM method

○Akira Yokoya<sup>1</sup>, Hiroshi Sakama<sup>2</sup>, Chisako Kanzaki<sup>3</sup>, Eiji Miyazaki<sup>3</sup>, Naoki Shimosako<sup>1</sup>  
(1.Shizuoka Univ., 2.Sophia Univ., 3.JAXA)

---

[9a-P02-18]

Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>/(Ti-Cu-O) thin films with Ti-Cu-O layers controlled by an O<sub>2</sub> gas flow rate

○(M1)Shunsuke Hashizume<sup>1</sup>, Ichiro Takano<sup>2</sup> (1.Grad School, Kogakuin Univ., 2.Kogakuin Univ.)

---

[9a-P02-19]

Crystallization of amorphous Titanium Oxide thin films

○Koji Arafune<sup>1</sup>, Rikuto Yabubayashi<sup>1</sup>, Yuki Taketani<sup>1</sup>, Keisuke Nakayama<sup>1</sup>, Kenji Iimura<sup>1</sup>, Kouji Maeda<sup>1</sup> (1.Univ. of Hyogo)

---

[9a-P02-20]

Effect of atmospheric gases for annealing treatment on TiO<sub>2</sub>/Cu photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>/Cu thin films

○(M2)Ryuto Ito<sup>1</sup>, Ichiro Takano<sup>2</sup> (1.Grad School, Kogakuin Univ., 2.Kogakuin Univ.)

---

[9a-P02-21]

Improved photocatalytic efficiency of tungsten oxide by photoelectrochemical deposition

○EKO KUBOTA<sup>1</sup>, KOJI ABE<sup>1</sup> (1.Nagoya Inst.)

---

[9a-P02-22]

Black Electrochromism of Electrodeposited Copper Oxide Films in Phosphate Buffer Solution

○(M2)Go Harada<sup>1</sup>, Naoki Oikawa<sup>1</sup>, Kei Noda<sup>1</sup> (1.Keio Univ.)

---

[9a-P02-23]

Anodization of titanium sputtered on FTO substrates and its black electrochromic properties

○(M2)Naoki Oikawa<sup>1</sup> (1.Keio University)

---

[9a-P02-24]

Characterization of Cu<sub>2</sub>O thin film deposited by DC sputtering using Cu/CuO mixture target with NaF dopant

○(M1C)Kensho Hatakawa<sup>1</sup>, Akio Sekiguchi<sup>1</sup>, Shinsuke Miyajima<sup>1</sup> (1.Science Tokyo)

---

# Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ナノファイバの充放電特性への Al 置換による効果

## Effect of Al substitution on the charge-discharge characteristics of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nanofibers

鹿児島大院 理工 °梅木 憧太、小原 雅史、野見山 輝明、堀江 雄二  
Kagoshima Univ. °S. Umeki, M. Obara, T. Nomiya, Y. Horie  
Email : k8126611@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。

電解液および固体電解質 Li<sub>0.35</sub>La<sub>0.55</sub>TiO<sub>3</sub>(LLTO)を用いた先行研究[1]により負極材料 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(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との反応場が拡大し、イオンの挿入深さが浅くなることで、充放電特性が向上することが示された。一方、LTO 中の Ti を Al で置換した Li<sub>4</sub>Ti<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>12</sub>(LTAO)の平坦膜で、Al 置換により充放電容量が増加することが報告されている[2]。そこで本研究では、LTAO を NF 化し、Al の置換量  $x$  を変化させることによる充放電特性の影響を調べ、LTAO 平坦膜との比較を行った。

### 2. 実験方法

LTAO-NF 膜の作製には、チタンイソプロポキシド(TTIP)、アルミニウムイソプロポキシド(AIP)、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)を混合したものを原料液とし、電界紡糸法で NF 膜を製膜後、大気中 700℃で 4 時間焼成した。焼成後は、SEM、EDX、XRD を用いて NF 膜構造の評価を行い、電解液を用いた電気化学測定で膜の充放電特性を調べた。

### 3. 結果と考察

Fig.1 に LTAO-NF 膜の XRD 測定で得られた単位格子体積の Al 置換量  $x$  による変化を示す。Al の置換量が増加することで  $x=0.25$  付近で正方晶から立方晶に変化し、単位格子体積も増大することがわかった。これは、Al 置換による局所的な結晶歪によって異方性がなくなったことによるものと考えられる。また、共存相が確認できなかったことから、LTO の Ti は Al で置換されていることが確認できた。

Fig.2 に LTAO-NF 膜の Al 置換量  $x$  による充放電容量の変化を示す。 $x=0.481$  のときに充放電容量が最大となり、LTO の理論容量である 175 mAh/g を超えることができたが、置換量がそれ以上に増えると充放電容量は減少することが

わかった。XRD の結果は置換量  $x$  が増加することで単位格子が大きくなることを示しており、結晶中の空間が広がり、Li<sup>+</sup>が移動しやすくなったためだと考えられる。

講演では、LTAO-NF と電解液界面におけるイオン伝導性に対する Al 置換による影響についても述べる予定である。

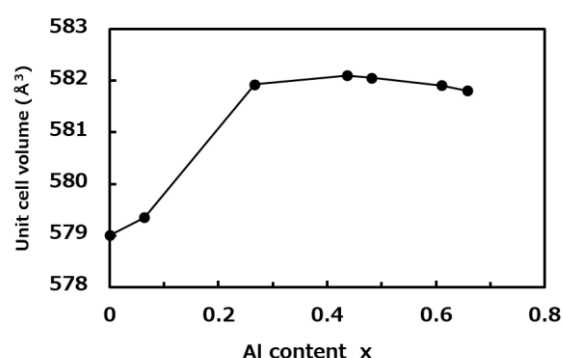


Fig.1 Variation of unit cell volume of LTAO with Al content  $x$  obtained from XRD measurements for LTAO-NF films.

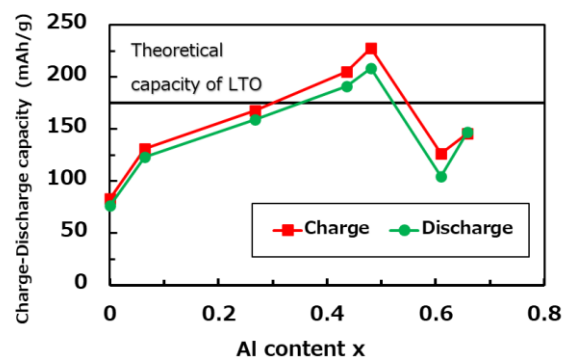


Fig.2 Variation of charge-discharge capacity of LTAO-NF films with Al content  $x$ .

[1]大浦健太郎ら 応用物理学会秋季学術講演会 18p-P02-22 (2024)

[2]M. Ncube *et al.* Materials Today: Proceedings 5 (2018) 10592-10601

本研究は JSPS 科研費 20K05344、24K08203 の助成を受けたものです。

# Nb:SnO<sub>2</sub> 導電ナノファイバ不織布の作製と電池集電極への応用

## Fabrication of Nb:SnO<sub>2</sub> conductive nanofiber nonwoven fabric and its application to battery collector electrode

鹿児島大院 理工 <sup>○</sup>松田健太郎、内田健斗、小原雅史、佐々木勇太、野見山輝明、堀江雄二

Kagoshima Univ. <sup>○</sup>K. Matsuda, K. Uchida, M. Obara, Y. Sasaki, T. Nomiyama, Y. Horie

Email : k8697836@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、小型化の観点から注目を浴びている。これまで、我々は負極材料 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(LTO)を電界紡糸法でナノファイバ(NF)化することで、電解液や固体電解質 Li<sub>0.35</sub>La<sub>0.55</sub>TiO<sub>3</sub> (LLTO)を用いた測定により、電解質と LTO との接触面積が増大してイオンの挿入深さが減少することで、充放電特性が向上することを示した[1]。しかし、LTO は理論容量が 175 mAh/g と一般的に負極材料として用いられる黒鉛系炭素材料や Li 金属などより低いため、LTO-NF だけでは十分な活物質の量と蓄電容量を達成できない。また、LTO には電子移動度が低く、高レートでの充放電性能が制限されるといった問題がある。

そこで、本研究では、SnO<sub>2</sub> に Nb をドーブした導電性 NF を作製し、それを集電極として LTO 層に挿入することで、充放電容量の向上を目指した。

### 2. 実験方法

Nb:SnO<sub>2</sub>-NF 膜の作製には、SnCl<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O、NbCl<sub>5</sub> エタノール溶液(0.5 M)、ポリビニルピロリドン(PVP)を超脱水エタノールと 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。Nb は Sn に対して原子比で 0~15 %含まれるように調製し、最適なドーブ量を調べた。電界紡糸法による成膜後、大気中で 700 °C で焼成を行った。

LTO 溶液には酢酸リチウム 2 水和物、チタンイソプロポキシド、酢酸、超脱水エタノール、精製水を混合したものを用い、焼成後の Nb:SnO<sub>2</sub>-NF 膜に滴下し、大気中 600°C で 10 分焼成した。電解液を用いた測定により、LTO/ Nb:SnO<sub>2</sub> 界面における集電極の NF 化による効果を確かめた。

### 3. 結果と考察

Fig. 1 の SEM 像のように、直径約 100 nm の Nb:SnO<sub>2</sub>-NF の作製に成功した。Nb ドープ量の増加に伴い NF を構成する結晶粒が微細化し、XRD においても、回折ピークの高角側へのシフトや半値幅の広がりが確認された。また、Fig. 2 のように、Nb ドープによって抵抗率の大幅な減少が見られ、不織布全体の抵抗率はドーブ量が 1.6 % のときに最も低く 1.57 Ω・cm であった。しかし、ドーブ量の増加に伴い

再び抵抗率は増加した。

講演では、Fig. 3 のように、Nb:SnO<sub>2</sub>-NF 膜を集電極として LTO に挿入した際の充放電特性、および LTO/Nb:SnO<sub>2</sub> 平坦膜との比較についても述べる予定である。

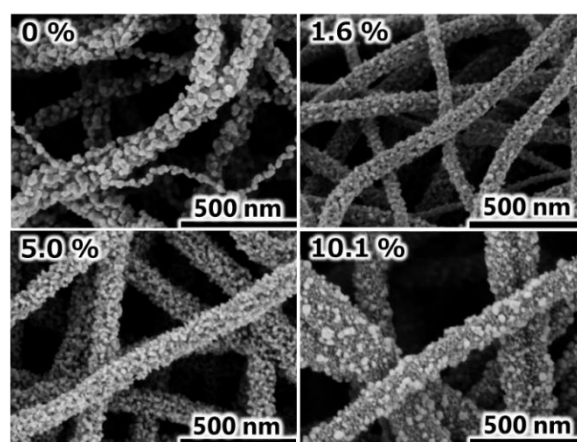


Fig.1 Effect of Nb doping on the morphology of Nb:SnO<sub>2</sub>-NF.

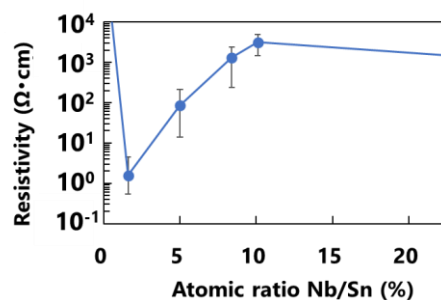


Fig.2 Effect of Nb doping on the resistivity of Nb:SnO<sub>2</sub>-NF nonwoven fabric.

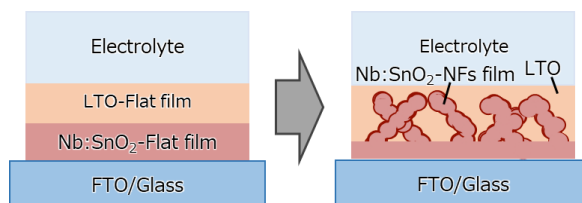


Fig.3 Schematic images when NFs are inserted in LTO layer as a carrier collector.

[1]大浦健太郎ら 応用物理学会秋季学術講演会 18p-P02-22 (2024)

本研究は JSPS 科研費 20K05344, 24K08203 の助成を受けたものです。



## 電荷秩序の電氣的制御に向けた 基板表面状態制御による $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ 薄膜の単結晶化

### Single Crystalline Growth of $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ Thin Films via Surface Structure Control of Substrates towards Electrical Manipulation of the Charge Ordering

東京大学-住友化学社会連携講座<sup>1</sup>, 科学大-住友化学協働研究拠点<sup>2</sup>, 東大工<sup>3</sup>,

理研 CEMS<sup>4</sup>, 東大 Beyond AI<sup>5</sup>, 東北大 AIMR<sup>6</sup>

○福地 厚<sup>1</sup>, 小林 宏之<sup>2</sup>, 有沢 洋希<sup>1,3,4</sup>, 齊藤 英治<sup>1,3,4,5,6</sup>, 岡本 敏<sup>1,2</sup>

UT-Sumitomo Chemical Cooperation Program<sup>1</sup>,

Sumitomo Chemical Collaborative Research Cluster<sup>2</sup>, Dept. Appl. Phys, Univ. Tokyo<sup>3</sup>,

RIKEN CEMS<sup>4</sup>, BAI Univ. Tokyo<sup>5</sup>, AIMR Tohoku Univ.<sup>6</sup>

○Atsushi Fukuchi<sup>1</sup>, Hiroyuki Kobayashi<sup>2</sup>, Hiroki Arisawa<sup>1,3,4</sup>, Eiji Saitoh<sup>1,3,4,5,6</sup>, Satoshi Okamoto<sup>1,2</sup>

E-mail: fukuchi.atsushi@mail.u-tokyo.ac.jp

混合原子価物質における電荷秩序は、一般に物質内で有限の分極の発生を伴う現象であり、電子由来の分極を強誘電性分極として操作する試みは古くから精力的な検討がなされてきた[1]。希土類-鉄酸化物  $\text{RFe}_2\text{O}_4$  はその代表例であり、近年当グループでは  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  バルク単結晶を用いて電流注入実験による電荷秩序由来の分極の制御を実証した。この現象をデバイス応用に繋げるためには、薄膜試料を用いた電荷秩序制御が必須であるが、 $\text{RFe}_2\text{O}_4$  の薄膜では電荷秩序の安定的な観測は一般に困難であることが知られており、またその結晶ドメイン構造はエピタキシャル基板の表面状態に特に敏感な影響を受けることが近年指摘されている[2]。このことから本研究では、 $\text{RFe}_2\text{O}_4$  薄膜に対する結晶・電荷秩序ドメインの高精度な制御手法の開拓を目指して、YSZ (111) 基板の表面構造が  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  薄膜の結晶構造と伝導特性に対して与える影響を詳細に評価した。

購入後未処理の YSZ (111) 基板と、高温処理によって表面に周期的なステップ構造を形成した YSZ (111) 基板に対して、パルスレーザー堆積法により同条件で  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  薄膜を製膜し、構造観察を行った結果を図 1(a-d) に示す。これらの結果により、 $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  の単結晶膜成長は YSZ の表面構造の周期化によって促進されることが示された。また周期表面基板上の  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  薄膜は、電荷秩序の形成を示唆する抵抗率-温度特性を示しており(図 1e)、YSZ の表面状態制御が室温近傍での電荷秩序形成を容易化することが示された。

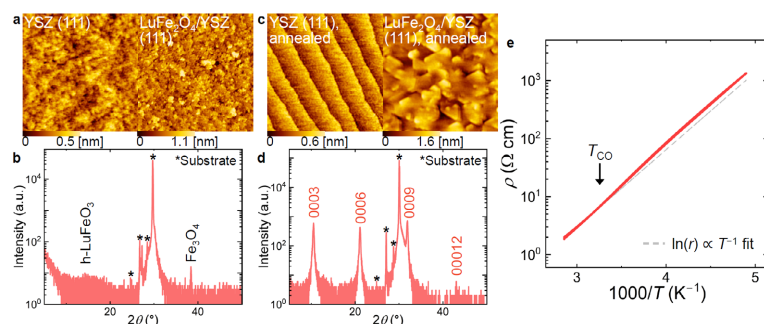


Fig. 1. **a.**  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  AFM images of (left) a polished YSZ (111) substrate and (right) a  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  thin film grown on it. **b.**  $\theta$ -2 $\theta$  scan XRD patterns for the thin film shown in **a.** **c.**  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  AFM images of (left) a high-temperature (1350 °C) annealed YSZ (111) substrate and (right) a  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  thin film grown on it. **d.**  $\theta$ -2 $\theta$  scan XRD patterns for the thin film shown in **c.** **e.** Temperature dependence of the resistivity for a  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  (50 nm)/YSZ (111) thin film grown through the surface treatment of YSZ.

[1] N. Ikeda, *et al.*, *Nature* **436**, 1136 (2005).

[2] T. Sakagami, *Cryst. Eng. Comm.* **23**, 6163 (2021).

## 軟 X 線吸収・光電子分光による *c* 軸配向した ZnO:Eu 薄膜の価数・電子構造

Valence state and electronic structure of *c*-axis oriented ZnO:Eu thin film by soft-X-ray spectroscopy

東理大先進工<sup>1</sup>, 東北大多元研<sup>2</sup> °益富瑛生<sup>1</sup>, 王一程<sup>1</sup>, 森實亮太<sup>1</sup>, 志賀大亮<sup>2</sup>, 組頭広志<sup>2</sup>, 樋口透<sup>1</sup>

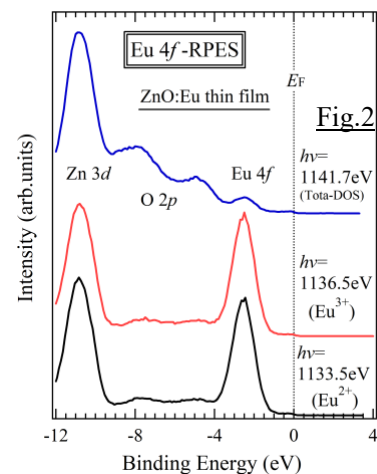
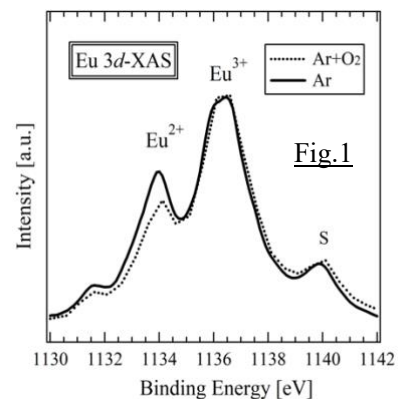
Tokyo Univ.Sci.<sup>1</sup>, Tohoku Univ.<sup>2</sup> °E. Masutomi<sup>1</sup>, Y. Wang<sup>1</sup>, R. Morizane<sup>1</sup>, D. Shiga<sup>2</sup>, H. Kumigashira<sup>2</sup>, T. Higuchi<sup>1</sup>

E-mail: [8423514@ed.tus.ac.jp](mailto:8423514@ed.tus.ac.jp)

【背景・目的】高い結晶性と化学安定性を併せ持つ酸化物半導体 ZnO は、希土類元素のドーピングにより新たな機能性を付与する試みが進められている。その中でも、Eu は ZnO 中で  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  の価数を有するとされ、価数状態や局所電子構造はデバイス設計において重要な役割を果たす。一方、Eu の価数状態は、成膜時の  $\text{O}_2$  雰囲気や温度など条件に影響されるため、物理的な理解も重要である。本研究では、酸素雰囲気が Eu の価数状態および局所構造に与える影響に着目し、安定かつ制御可能な多価数状態の実現に向けた材料設定上の課題を探究した。スパッタ成膜後の薄膜に対し、結晶構造、Eu 価数状態・電子構造を評価し、成膜時の酸素供給が ZnO 格子構造および  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  比率に与える影響を明らかにすることを目指した。

【実験方法】RF マグネトロンスパッタ法により、ZnO:  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (3wt% 添加) セラミックターゲットを用い、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上的 Pt バッファ層膜上に、ZnO:Eu 薄膜を形成した。成膜温度は  $700^\circ\text{C}$ 、Ar ガスだけの成膜と Ar+ $\text{O}_2$  混合ガス雰囲気下の 2 通りで成膜した。作製した薄膜は、X 線回折による結晶構造評価、X 線吸収分光 (XAS)・軟 X 線光電子分光 (PES) による Eu 価数状態と価電子帶領域の電子構造を評価した。

【結果・考察】Fig.1 は、Ar および Ar+ $\text{O}_2$  混合ガス下で作製した ZnO:Eu 薄膜の Eu 3d<sub>5/2</sub>-XAS スペクトルである。Eu 3d-XAS は、Ed 3d 内殻から Eu 4f 非占有状態への遷移に対応している。~1134.0eV および 1136.5eV 付近のピークは、 $\text{Eu}^{2+}$  と  $\text{Eu}^{3+}$  のピークであり、両薄膜は、 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  の混合原子価状態である。特に、Ar+ $\text{O}_2$  混合ガスで作製した薄膜は、 $\text{O}_2$  ガスが過剰に取り込まれたことで、 $\text{Eu}^{2+}$  の強度が著しく減少している。Fig.2 は、Ar ガスだけで成膜した ZnO:Eu 薄膜の価電子帯の共鳴 PES(RPES) スペクトルである。各励起エネルギー  $h\nu$  は、Fig.1 の  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$  のピーク位置である。 $h\nu=1141.7\text{eV}$  は非共鳴であり、価電子帯の全状態密度 (Total-DOS) である。約 -10eV の鋭いピークは Zn 3d、-4~-8eV 領域のブロードな構造は O 2p である。 $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$  の  $h\nu$  で励起した RPES は、-2eV 付近に鋭いピークを示すため、エネルギーギャップ内に Eu 4f のエネルギー準位を有しているのが明らかである。当日は、Ar+ $\text{O}_2$  混合ガスで作製した薄膜の結果や電気・光学特性も示し、成膜条件による Eu 価数の影響について報告する予定である。



# リップル形状付加による $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ メンブレンの強磁性抑制

## Suppression of ferromagnetism in rippled $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ membrane

阪大理<sup>1</sup>, 阪大 OTRI スピン<sup>2</sup>, 東北大金研<sup>3</sup>, 兵庫県立大理<sup>4</sup>

○(M2)神田 洸太<sup>1</sup>, 塩貝 純一<sup>1,2</sup>, 厚美 竜二<sup>1</sup>, 宇佐見 喬政<sup>2</sup>,

山崎 匠<sup>3</sup>, 上田 浩平<sup>1,2</sup>, 関 剛斎<sup>3</sup>, 宮坂 茂樹<sup>4</sup>, 松野 丈夫<sup>1,2</sup>

Dept. of Phys., Univ. of Osaka<sup>1</sup>, OTRI-Spin, Univ. of Osaka<sup>2</sup>,

IMR, Tohoku Univ.<sup>3</sup>, Dept. of Mater. Sci., Univ. of Hyogo<sup>4</sup>

○Kota Kanda<sup>1</sup>, Junichi Shiogai<sup>1,2</sup>, Ryuji Atumi<sup>1</sup>, Takamasa Usami<sup>2</sup>,

Takumi Yamazaki<sup>3</sup>, Kohei Ueda<sup>1,2</sup>, Takeshi Seki<sup>3</sup>, Shigeki Miyasaka<sup>4</sup>, Jobu Matsuno<sup>1,2</sup>

E-mail: kanda@interface.phys.sci.osaka-u.ac.jp

電荷とスピンの自由度が格子と強く結合した  $3d$  遷移金属酸化物では、遷移金属と酸素との結合角や結合長の変調を通して、磁気や電気特性の巨大な歪応答が期待される。近年の水溶性犠牲層を活用したエピタキシャルリフトオフ法[1]の技術向上により、 $3d$  遷移金属酸化物の自立型メンブレン（膜厚が数～数十ナノメートルの 2 次元シート）の作製が可能となり、これまでに強相関酸化物メンブレンへの均一歪、異方的歪、曲げ歪等の様々な形態の歪と、それによる歪誘起物性が報告されている。本研究では、室温強磁性体  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  メンブレンの剥離過程において、Pt/Ti 金属キャップによるプロセス誘起歪を用いることで、リップル形状の付加に成功し、強磁性転移温度の大きな変調を観測したので報告する[2]。

図 1(a)にリップルメンブレンの合成手法を示す。パルスレーザー堆積法及びスパッタリング法を用いて、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上に Pt (100 nm) / Ti (5 nm) /  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (60 nm) /  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (17 nm)の積層構造を作製した。この積層構造を純水に浸漬すると、 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 層が溶出し、積層構造が基板から剥離されることで、図 1(b)に示すようなリップル形状をもった Pt / Ti /  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  メンブレンが得られた。このような形状は、先行研究で行った  $\text{Al}_2\text{O}_3$  でキャップされた  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  メンブレンの剥離プロセスでは見られなかった[3]。図 1(c)に自立型及びリップルメンブレンの磁化の温度依存性を示す。自立型メンブレンは、バルク値に近い 370 K 付近に強磁性転移温度( $T_C$ )を示すことに対し、リップルメンブレンでは、 $T_C$  が 270 K 程度まで大きく減少した。講演では、構造解析を元にしたリップル生成機構や  $T_C$  変調の起源を議論する。

**Reference** [1] D. Lu *et al.*, Nature Mater. **15**, 1255 (2016). [2] K. Kanda *et al.*, APL Mater. **13**, 041117 (2025). [3] R. Atsumi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, 100902 (2023).

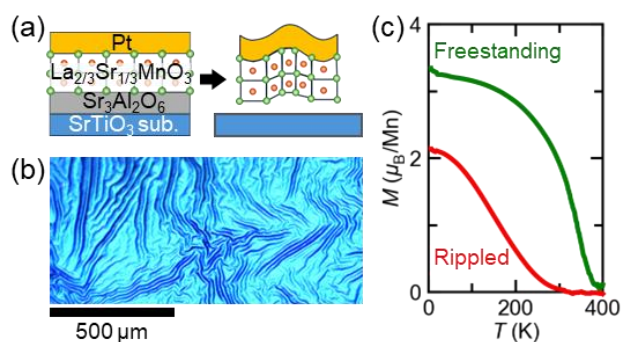


Fig. 1. (a) Schematic of ripple formation in the epitaxial lift-off process. (b) Optical micrograph of the rippled Pt/Ti/ $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  membrane. (c) Temperature dependence of magnetization for freestanding (green) and rippled (red) membranes.

# エピタキシャル SrCrO<sub>3</sub> 薄膜成長と反強磁性金属特性の探索

## Growth of epitaxial SrCrO<sub>3</sub> thin films and investigation of antiferromagnetic metallic behavior

阪大理<sup>1</sup>, 阪大 CSRN<sup>2</sup>, 阪大 OTRI スピン<sup>3</sup>

°(M2)吉田 航<sup>1</sup>, 塩貝 純一<sup>1,3</sup>, 上田 浩平<sup>1,2,3</sup>, 松野 丈夫<sup>1,2,3</sup>

Dept. of Phys., Univ. of Osaka<sup>1</sup>, CSRN, Univ. of Osaka<sup>2</sup>, OTRI-Spin, Univ. of Osaka<sup>3</sup>

°Wataru Yoshida<sup>1</sup>, Junichi Shiogai<sup>1,3</sup>, Kohei Ueda<sup>1,2,3</sup>, Jobu Matsuno<sup>1,2,3</sup>

E-mail: [yoshida@interface.phys.sci.osaka-u.ac.jp](mailto:yoshida@interface.phys.sci.osaka-u.ac.jp)

近年、新たな磁性体として交替磁性体に注目が集まっている。交替磁性体は、反強磁性的スピン秩序を持ちながらも、特異な結晶対称性により時間反転対称性が破れており、強磁性体と共通するスピン依存輸送特性を示す。SrCrO<sub>3</sub> (以下 SCO) は、バルクでは立方晶ペロブスカイト構造を有する反強磁性金属である[1]。近年、ペロブスカイトに普遍的にみられる GdFeO<sub>3</sub> 型歪みの導入により SCO が交替磁性体になる可能性が理論的に指摘されている[2]。本研究ではこの可能性に着目し、エピタキシャル成長により歪みを導入した SCO 薄膜の構造と電気伝導特性を調べた。

パルスレーザー堆積法を用いて、膜厚 60 nm の SCO 薄膜を LSAT(001)基板上に堆積した。対象物質である SCO は、Cr<sup>4+</sup>を含むため化学的に不安定であり成膜が困難であることが知られている。そこで、より安定な Cr<sup>3+</sup>を含む SrCrO<sub>3-δ</sub>をまず成膜し、大気中でのアニール処理により酸素を補うことで SCO を作製した。X 線回折 (XRD) 測定の結果、アニール処理により *c* 軸長が短くなることが確認され[Fig. 1(a)]、先行研究と同様に菱面体晶 SrCrO<sub>3-δ</sub> からペロブスカイト SCO への変化が生じたと考えられる[3]。電気伝導特性の評価には、メタルマスクおよびマグネトロンスパッタ法により作製した Pt/Ti 電極を用いた。抵抗率の温度依存性は、200 K までは金属的な挙動を示し、それ以下では温度低下に伴い抵抗率が上昇する傾向が確認された[Fig. 1(b)]。発表では、本物質薄膜における交替磁性の検証に向けて、構造評価及び磁気輸送特性の結果を元に、反強磁性的な金属伝導を議論する。

[1] A. C. Komarek *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 125114 (2011). [2] M. Naka *et al.*, Phys. Rev. B **103**, 125114 (2021).

[3] K. H. L. Zhang *et al.*, Nat. Commun. **5**, 4669 (2014).

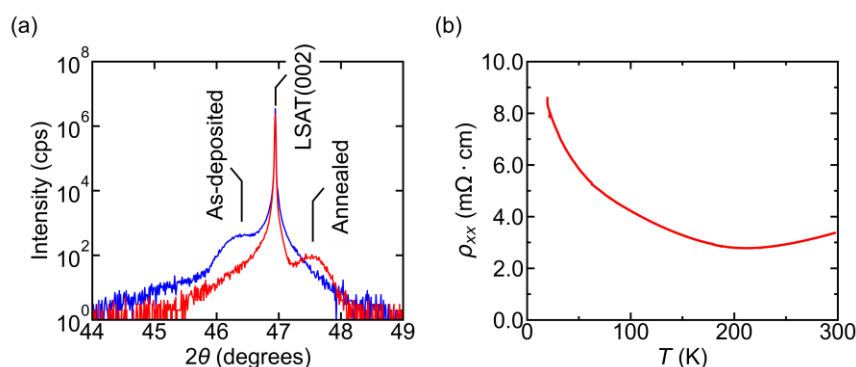


Fig. 1 (a) XRD  $2\theta$ - $\omega$  scans of SCO/LSAT(001) thin films in the as-deposited (blue) and annealed (red) states. (b) Temperature dependence of the resistivity  $\rho(T)$  for the annealed SCO/LSAT(001) film.



## Carrier Density Control via PLD Kinetic Energy Tuning in $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Heterostructures

ISSP, Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, °Jiwon Yang<sup>1</sup>, Mikk Lippmaa<sup>1</sup>

E-mail: [jiwony@issp.u-tokyo.ac.jp](mailto:jiwony@issp.u-tokyo.ac.jp)

The  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterointerface hosts a high-mobility two-dimensional electron gas (2DEG) due to interfacial electron doping from oxygen vacancies and exhibits Rashba-type spin-orbit interaction (SOI) arising from structural inversion asymmetry [1,2]. This makes it a possible candidate for spintronic applications without the need for heavy elements.

Electrostatic gating of SrTiO<sub>3</sub>-based 2DEG systems is widely used for tuning the carrier density in the quantum well. However, gating also unintentionally modifies the quantum well (QW) confinement potential and the internal electric field that governs the Rashba-type SOI. Consequently, structural asymmetry is also affected, introducing ambiguity into determining how the carrier density affects the SOI or carrier scattering mechanisms. The  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 2DEG can be used to overcome this ambiguity, because the carrier density can be tuned over a wide range without affecting the confinement potential.

Systematic carrier density control was achieved by precisely controlling the pulsed laser deposition (PLD) ablation laser fluence during the growth of the first unit cell of the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer, followed by the growth of a 5-unit-cell capping layer at a fixed fluence. This strategy enabled the fabrication of a series of heterostructures with systematically tuned carrier densities while maintaining a constant structural profile.

Hall resistance measurements exhibited linear behavior for all samples, indicating interface-confined conduction without contributions from bulk-like carriers. Magnetoconductance was analyzed using the Iordanskii–Lyanda-Geller–Pikus (ILP) model in combination with a classical orbital magnetoresistance (MR) component derived from Kohler’s rule. In samples with lower carrier density, the phase coherence length and spin-flip length were enhanced, whereas the defect-related elastic scattering length remained nearly constant across the series, which suggests comparable interfacial disorder.

Interestingly, the combined ILP–Kohler model failed to reproduce high-field behavior in low-carrier-density samples, whereas ILP-only fits provided good agreement at low magnetic fields. This breakdown of orbital MR scaling suggests that a crossover occurs from diffusive transport to an incoherent hopping conduction mechanism.

In this presentation, we will show how the PLD plume kinetic energy tuning modulates carrier density and mobility, and how these parameters influence the Rashba spin-orbit interaction strength and phase coherence.

### [References]

- [1] Y. Z. Chen et al., Nature Commun. 4, 1371 (2013).
- [2] Y. A. Bychkov and E. I. Rashba, J. Phys. C 17, 6039 (1984).



# ステップ&テラス処理 SrTiO<sub>3</sub> 基板上への MoO<sub>3</sub> 薄膜の MBE 成長と構造評価

## MBE growth and structural characterization of MoO<sub>3</sub> thin films grown on an SrTiO<sub>3</sub> substrate with a step-terrace surface



大阪工業大学 ナノ材研センター<sup>Q(MIC)</sup> 上林 優斗, 鶴山 大翔, 山本 勢那,

広藤 裕一, 廣芝 伸哉, 小池 一步

Osaka Inst. of Tech., NMRC, <sup>Q(MIC)</sup> Yuto Kanbayashi, Hiroto Tsuruyama, Sena Yamamoto,

Yuichi Hirofuji, Nobuya Hiroshiba, Kazuto Koike

E-mail: m1m02510410@oit.ac.jp

三酸化モリブデン (MoO<sub>3</sub>) は熱力学的に安定な orthorhombic( $\alpha$ ) 相と準安定な monoclinic( $\beta$ ) が存在する. 特に後者は, A サイトが空孔子点のペロブスカイト型構造と見なせる 3 次元骨格を有していることから, 水素化物材料として注目されている. これまで我々は EpiQuest 社製の分子線エピタキシー (MBE) 法で格子整合系 LSAT(100)基板上へ 5 nm の WO<sub>3</sub> バッファ層を介することで  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>(100)単結晶薄膜がエピタキシャル成長することを報告している [1,2]. 今回, LSAT(100)と同様に  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>(100)と格子ミスマッチが小さい SrTiO<sub>3</sub>(100)基板を用いて  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> の MBE 成長を試みた結果を報告する.

まず, フルウチ化学(株)より購入した SrTiO<sub>3</sub>(100)基板を有機溶媒で洗浄し, 純水で希釈したフッ化水素酸 (和光純薬社, 084-10675, 試薬特級) にフッ化アンモニウム (和光純薬社, 013-03092, 和光特級) を混合させてバッファードフッ酸 (BHF) を準備した. BHF の pH は Kawasaki らの報告[3]を参考に 4.5 付近に調整した. 次に, SrTiO<sub>3</sub> 基板を BHF へ 1 分間浸漬させた後, 純水で十分にリンスし, 自然乾燥させた. Fig.1 にステップ処理前後の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を比較して示す. ステップ処理によって, 明瞭なステップ&テラス構造が得られた. ステップ処理を施した SrTiO<sub>3</sub> 基板を MBE 装置へ転送し, 500°C・10 分間のサーマルクリーニングを行った. 次に, 基板温度を 250~350°C まで下げ, 酸素流量 1 sccm, RF 出力 250 W で酸素ラジカルを照射した後, 同温度で MoO<sub>3</sub> を 60 分間成長させた. 成長後の膜厚は, 250°C で 42 nm, 300°C で 36 nm, 350°C で 23 nm であった. Fig.2 に作製した薄膜の X 線回折パターンを示す. 基板温度 250, 300°C では  $a$  軸に配向した  $\beta$  相薄

膜が, 350°C では  $b$  軸に配向した  $\alpha$  相薄膜が優先的に成長していることがわかった. このことから, 基板温度を変えることで,  $\alpha$  と  $\beta$  の結晶相を制御して成膜できる可能性が示された.

本研究の一部は, JKA の補助事業で研究助成を受けて実施した.

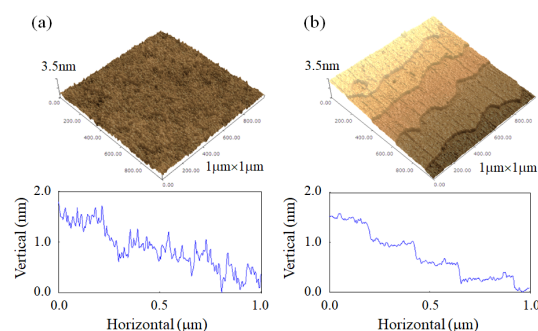


Fig.1 AFM images of SrTiO<sub>3</sub> substrates (a) without and (b) with BHF treatment.

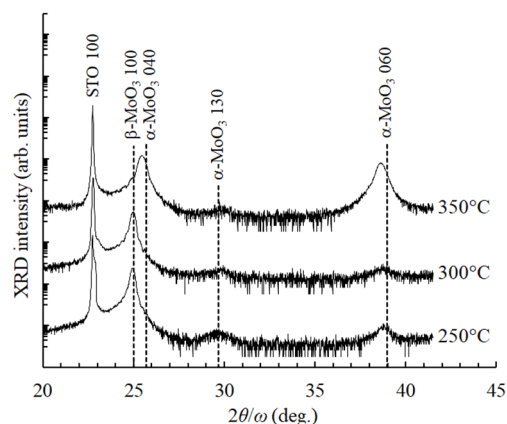


Fig.2 X-ray diffraction patterns of MoO<sub>3</sub> films grown on the treated SrTiO<sub>3</sub> substrate at 250, 300, 350°C.

- [1] R. Ongko et al., 令和 3 年電気関係学会関西連合大会, G6-10, pp.139-140 (2021).
- [2] K. Koike et al., IEEJ Trans. EIS. **144** 1071 (2024).
- [3] M. Kawasaki et al., Science **266** 1540 (1994).

VO<sub>2</sub>/ZnO/AZO/polyimide 積層構造の電圧印加による赤外光スイッチング特性の改善

Improvement of infrared light switching characteristics under applied voltage in VO<sub>2</sub>/ZnO/AZO/polyimide multilayer structures

1 東海大院工 ○(M2) 平鍋 頼<sup>1</sup>, (M2) 于 鵬<sup>1</sup>, (M1) 蘭 田<sup>1</sup>, 沖村 邦雄<sup>1</sup>

1 Graduate School of Engineering, Tokai Univ.

○Rai Hiranabe<sup>1</sup>, Peng Yu<sup>1</sup>, Tian Lan<sup>1</sup>, and Kunio Okimura<sup>1</sup>

E-mail: [4CEIM046@tokai.ac.jp](mailto:4CEIM046@tokai.ac.jp)

二酸化バナジウム(VO<sub>2</sub>)は室温で単斜晶系(P2<sub>1</sub>/c)の結晶構造を有し、68°C 程度の温度で正方晶系(P4<sub>2</sub>/mmn)へと構造相転移し、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<sup>[1]</sup>。またVO<sub>2</sub>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。VO<sub>2</sub>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。我々はこれまで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、酸化亜鉛(ZnO)バッファ層を有するVO<sub>2</sub>/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<sup>[2]</sup>。さらに前回の講演では、電圧印加により赤外光の透過率が約20%変化するVO<sub>2</sub>/AZO/polyimide スタンドアローン薄膜の作製に成功したことを報告した<sup>[3]</sup>。しかし、本研究でVO<sub>2</sub>の結晶成長促進のためのバッファ層及び下部電極として用いるAZOは、キャリアによるプラズマ吸収および反射を示すことから、近赤外領域において透過率が急激に低下した(Fig.1)。そのためVO<sub>2</sub>/AZO/polyimideの赤外光における光スイッチング性能(太陽光調光性能 ΔT<sub>sol</sub>)が低下することが課題となっている。本発表では、近赤外領域における透過率向上のためZnOとAZOの面内配置を工夫した構造を提案する。実験はまずポリイミド膜を石英(Quartz)基板(20×20 mm<sup>2</sup>)上へスピンコート法で堆積した。ポリイミドワニス(ユニチカ製)をスピンコートした後、熱処理を行い厚さ約8 μmのポリイミド膜を作製した。ZnOはZnをターゲットとする反応性スパッタ法により厚さ400 nm膜をpolyimide上に堆積した。また、AZOは中心に四角のマスクを置き、厚さ1000 nmのAZOをZnO辺線部へ堆積した。AZO膜の抵抗率はpolyimide上で約2×10<sup>-3</sup> Ω cmを示した。VO<sub>2</sub>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作製した。<sup>[4]</sup> VO<sub>2</sub>成膜は基板温度250°C、全圧0.5 Pa、O<sub>2</sub>流量1.0 sccm、RF power 200 W、基板バイアス電力18 W、成膜時間20 minで行った。

Fig. 2に示すように石英基板上に(a)VO<sub>2</sub>/AZO/polyimideと(b)VO<sub>2</sub>/ZnO/AZO/polyimideを堆積した後、光学特性の評価を行った。Fig. 3にはFig. 2で示したサンプル(a)、(b)の波長1.45 μm赤外光透過率-温度依存性結果を示す。(a)VO<sub>2</sub>/AZO/polyimide/Quartzの初期透過率は約15%であり、高温になると5%程度まで低下した。一方、(b)VO<sub>2</sub>/ZnO/AZO/polyimide/Quartzは初期透過率40%から10%まで透過率が変化し、約30%の非常に高い光スイッチング性能を示した。これはZnO層を導入しプラズマ吸収の影響を抑えることで、赤外領域での透過率が向上したためである。この結果は通信やセンシング分野で注目されているテラヘルツ波領域において、VO<sub>2</sub>を挿入したメタサーフェスを活用した光制御等への応用が期待できる成果である。<sup>[5]</sup> 発表では、本積層構造に電圧を印加した際の赤外光スイッチング結果に加えZnO上にAZOをメッシュ状パターンで成膜したVO<sub>2</sub>/AZO(メッシュ)/ZnO/polyimide/Quartzの構造についても検討する予定である。

[1] Y. Zhou *et al*, IEEE Electron Device Lett. **34**, 202 (2013).      [2] Y. Ozawa *et al*, J. Vac. Sci. Technol A **42**, 033103 (2024).  
[3] 平鍋, 于他, 第72回応用物理学会春季学術講演会, 14p-P01-5 (2025).      [4] N. H. Azhan *et al*, J. Appl. Phys. **117**, 185307 (2015).  
[5] A. Inokuma *et al*, Appl. Phys. Lett. **125**, 081703 (2024).

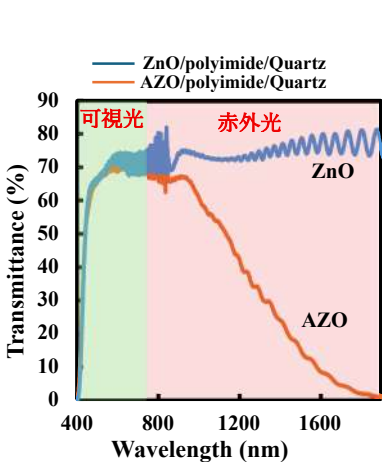


Fig. 1 Spectral measurement results optical transmittance of ZnO and AZO grown on polyimide film.

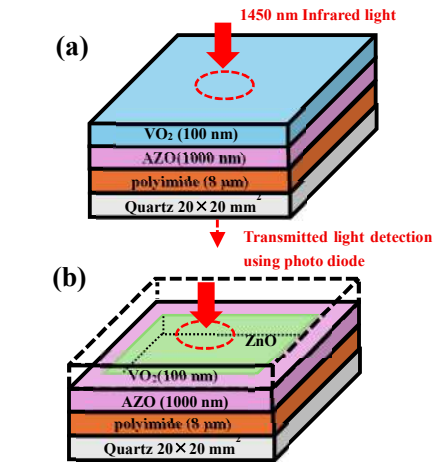


Fig. 2 Schematic diagrams of AZO/polyimide/Quartz (a)conventional, (b)present study.

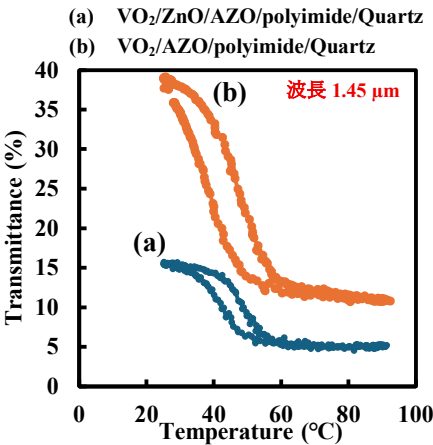


Fig. 3 Transmittance-temperature characteristics of samples (a) and (b).

# VO<sub>2</sub>/AZO 積層膜における電圧印加誘起絶縁体-金属転移に関する研究 - VO<sub>2</sub>膜の温度変化が転移速度に与える影響 -

## A Study on Voltage-Induced Insulator-Metal Transition in VO<sub>2</sub>/AZO Multilayer Films - Effect of Temperature Variation on the Transition Period of VO<sub>2</sub> Films -

1 東海大院工 ○(M1)蘭 田<sup>1</sup>, (M2)于 鵬<sup>1</sup>, (M2)平鍋 頼<sup>1</sup>, 沖村 邦雄<sup>1</sup>

1 Graduate School of Engineering, Tokai Univ.

○Tian Lan<sup>1</sup>, Peng Yu<sup>1</sup>, Rai Hiranabe<sup>1</sup> and Kunio Okimura<sup>1</sup>

E-mail: [5CEIM051@tokai.ac.jp](mailto:5CEIM051@tokai.ac.jp)

二酸化バナジウム (VO<sub>2</sub>) 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へと構造相転移し, 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. <sup>[1]</sup> また, VO<sub>2</sub> 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. 我々はこれまで透明導電性を有する Al ドープ ZnO (AZO) を導入し, VO<sub>2</sub>/AZO/Glass 積層構造の作製と電圧印加によるジュール熱が相転移 (IMT) を引き起こす光スイッチング特性を評価した. 電圧印加によるスイッチングは, 外部からの加熱による方式と比較して, 膜温度の分布に不均一な現象が生じることが確認された. <sup>[2]</sup> 本研究では VO<sub>2</sub>/AZO/Glass において電圧誘起 IMT と VO<sub>2</sub> 膜の温度変化の関係について調べた. 実験はまず 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 膜をガラス基板 (20×20 mm<sup>2</sup>) 上へ堆積した. AZO はガラス基板上でも可視光領域で 80% 以上の高い透明性を示し, かつ  $8.7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  程度の低い抵抗率であった. VO<sub>2</sub> 薄膜堆積は反応性スパッタ法により, 基板温度 200 °C, 全圧 0.5 Pa, Ar 流量 60 sccm, O<sub>2</sub> 流量 1.0 sccm, RF Power 200 W, 基板バイアス電圧 -150 V, 成膜時間 40 min で行った. また, IMT に伴う赤外光のスイッチング特性は波長 1450 nm の赤外線の透過特性により調べた. **Fig. 1** に示すようにガラス基板上に AZO を堆積させた後, VO<sub>2</sub> 成膜の際に AZO 膜の一部をマスクで覆い, VO<sub>2</sub> と AZO に 20 V 直流電圧を印加させ, 遮光板の開孔領域毎に波長 1450 nm の赤外光スイッチングを調べた. 膜の各領域が金属相になるまでの所要時間を測定した. 加えて, サーマルカメラにより 20 V 電圧印加 20 s, 45 s 後の温度分布を撮影し, **Fig. 2** にまとめた. この結果より, VO<sub>2</sub> と AZO 間の電流によって発生するジュール熱で, VO<sub>2</sub> が IMT を生じて金属化した, 薄膜表面全体の温度は均等ではなく, VO<sub>2</sub> 電極付近で高く, AZO 電極への電流パス上で高い傾向が示された. 一方で, 電極以外の 2 つの角では温度はより低い. この不均一な温度分布は, 相転移の不完全さを引き起こし, VO<sub>2</sub> の光学的・電気的特性に影響を与え, 効率低下や局所的な過熱のリスクを高める. この結果より, 通信やセンシング分野で注目されているテラヘルツ波領域において, VO<sub>2</sub> を挿入したメタサーフェスを活用した光制御等への応用において, 高速転移の実現に役立つ成果である. ジュール熱を利用した電圧印加誘起相転移においては, 温度管理の適正化がより高速な相転移を可能にすると期待できることが明らかとなった. 本発表では, VO<sub>2</sub> 薄膜の相転移に伴う光学特性の変化と, AZO 導入によるジュール熱を利用した電圧印加光スイッチング特性について報告する. 特に, 1450 nm 赤外光を用いた局所光透過率測定およびサーマルカメラによる膜表面温度分布の解析を通じて, 温度制御がデバイスの応答速度および性能向上に寄与することを示し, 今後の性能向上に向けた新規構造について議論する.

[1] F. J. Morin, Phys. Rev. Lett **3**, 34 (1959). [2] J. Pei *et al.* Results in Physics. **12**, 575-581 (2019).

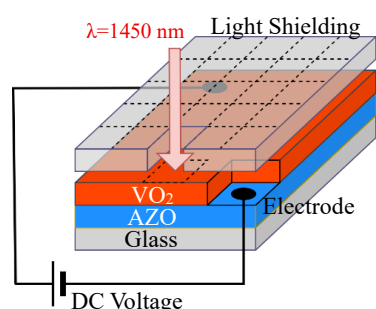


Fig.1 Schematic of VO<sub>2</sub>/AZO/Glass layered structure.

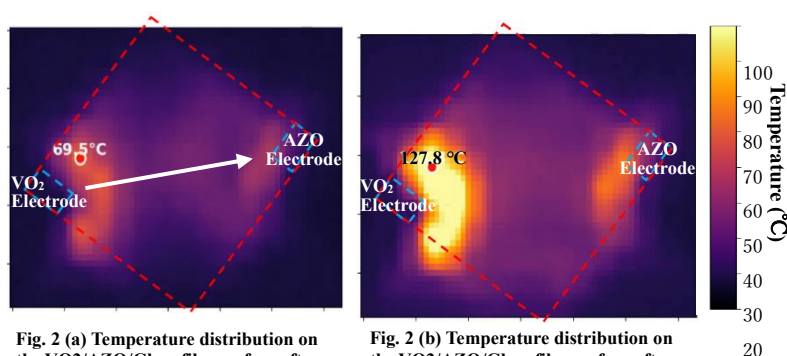


Fig. 2 (a) Temperature distribution on the VO<sub>2</sub>/AZO/Glass film surface after applying 20 V voltage for 20 s.

Fig. 2 (b) Temperature distribution on the VO<sub>2</sub>/AZO/Glass film surface after applying 20 V voltage for 45 s.



## *b* 軸配向した VO<sub>2</sub> 薄膜の金属-絶縁体前後の価数・電子構造変化

Valence state and electronic structure for metal-insulator transition of *b*-axis oriented VO<sub>2</sub> thin film

<sup>1</sup> 東理大・先進工、<sup>2</sup> 東北大多元研

<sup>1</sup> Tokyo Univ. Sci., <sup>2</sup> Tohoku Univ.

◦江川尚宏<sup>1</sup>、山田泰聖<sup>1</sup>、在原直哉<sup>1</sup>、志賀大亮<sup>2</sup>、組頭広志<sup>2</sup>、樋口透<sup>1</sup>

Naohiro Egawa<sup>1</sup>, Taisei Yamada<sup>1</sup>, Naoya Arihara<sup>1</sup>, Daisuke Shiga<sup>2</sup>, Hiroshi Kumigashira<sup>2</sup>, Tohru Higuchi<sup>1</sup>

E-mail: [8425504@ed.tus.ac.jp](mailto:8425504@ed.tus.ac.jp)

【背景・目的】強相関電子系酸化物 VO<sub>2</sub>は、約 340 K という室温に近い温度で金属-絶縁体転移 (MIT) を示す物質である。この転移前後の抵抗値は約 3 桁変化し、この特性により VO<sub>2</sub> は抵抗型メモリや温度センサーなどへの応用が期待されている。そのような応用には VO<sub>2</sub> の結晶構造・電子構造の詳細な理解が欠かせない。本研究では、*b* 軸配向した VO<sub>2</sub> 薄膜の金属-絶縁体転移前後の結晶・電子構造の変化を計測し、詳細な機構の知見を得ることにした。

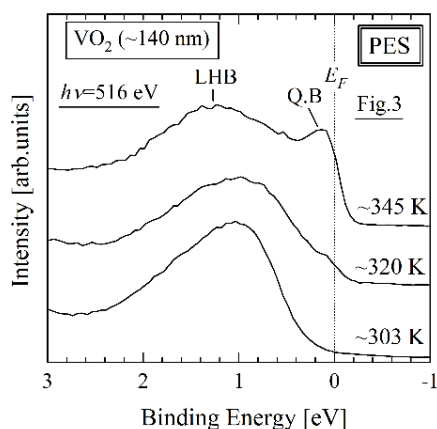
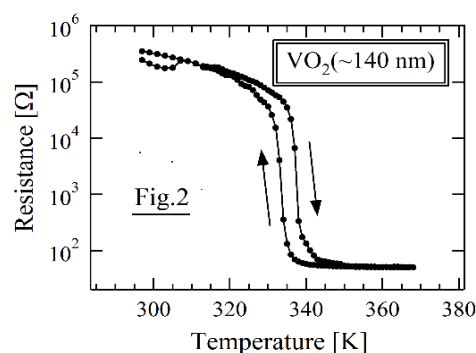
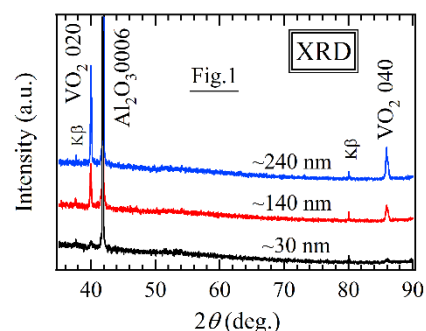
【実験方法】VO<sub>2</sub> 薄膜は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上に RF マグネトロンスパッタ法を用いて作製した。ターゲットには V-metal を用い、成膜時の基板温度は 700°C、成膜圧は 4.0 mTorr に固定した。膜厚~30nm、~140nm、~240nm の VO<sub>2</sub> 薄膜をそれぞれ成膜した。薄膜の構造は X 線回折、電気測定は直流 2 端子法、組成・電子構造は光電子分光法で測定した。

【結果・考察】Fig.1 は、膜厚~30nm、~140nm、~240nm の VO<sub>2</sub> 薄膜それぞれの XRD である。これら全ての VO<sub>2</sub> 薄膜は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上で *b* 軸配向性を示している。さらに、膜厚が厚くなるごとに VO<sub>2</sub> の *b* 軸ピークが強く検出されている。

Fig.2 は、VO<sub>2</sub> (~140nm) 薄膜の電気抵抗率の温度依存性である。VO<sub>2</sub> (~140nm) の膜は、~334K で MIT が生じ、抵抗率の変化は約 4 桁であった。

Fig.3 は、~303K ではフェルミ準位( $E_F$ )近傍に準粒子ピーク(Q.B)が現れていない。また、~345K ではフェルミ準位近傍に強い準粒子ピークが現れている。特に興味深いのは、~320K でフェルミ準位付近に準粒子ピークの立ち上がりが現れている。つまり、~345K では下部ハバードバンド(LHB)に集中していた強い局在状態が弱まり、電子がより自由に動ける準粒子バンドへと再分配されたという電子相関の緩和が起きたと考えられる。このように、~303K では絶縁相、~320K では中間相、~345K では金属相が観測された。

当日は、MIT 前後の結晶構造および価数状態の結果も示し、詳細について説明する予定である。



# キャップ層 GST 薄膜の結晶化が TiO<sub>2</sub>(001)基板上エピタキシャル VO<sub>2</sub> 薄膜の絶縁体-金属転移特性に与える影響

Effect of GST crystallization of the GST capping Layer

on the Insulator-Metal Transition properties of epitaxial VO<sub>2</sub> films on TiO<sub>2</sub>(001) substrate

東海大院工<sup>1</sup>, 豊島製作所<sup>2</sup>, 東洋大学<sup>3</sup>, 岡山大基礎研<sup>4</sup>, 産業技術総合研究所<sup>5</sup>

○工藤 圭介<sup>1</sup>, 劉 意琦<sup>1</sup>, 沖村 邦雄<sup>1</sup>, 坂井 穂<sup>2</sup>, 片野 諭<sup>3</sup>, 村岡 祐治<sup>4</sup>, 桑原 正史<sup>5</sup>

1 Graduate School of Engineering, Tokai Univ. 2 Toshima Manufacturing Co., Ltd.

3 Toyo Univ. 4 RIIS, Okayama Univ. 5 Nation Institute of Advanced Industrial Science and Technology

○Keisuke Kudo<sup>1</sup>, Yiqi Liu<sup>1</sup>, Kunio Okimura<sup>1</sup>, Joe Sakai<sup>2</sup>, Satoshi Katano<sup>3</sup>, Yuji Muraoka<sup>4</sup> and Masashi Kuwahara<sup>5</sup>

E-mail: [5CEIM019@tokai.ac.jp](mailto:5CEIM019@tokai.ac.jp)

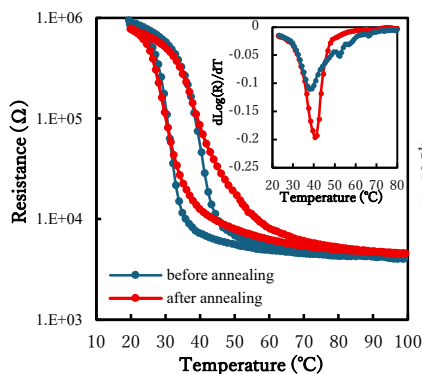
二酸化バナジウム(VO<sub>2</sub>)は 68°C付近で結晶構造相転移を起こし V-V 鎖の距離が変化することで電気抵抗が 4 桁以上変化する絶縁体-金属転移(Insulator Transition: IMT)を示す相転移材料である<sup>[1]</sup>. VO<sub>2</sub>は温度変化だけでなく応力印加や電圧印加でも IMT を示すため抵抗変化型メモリーや応力センサー等への応用が期待されている. 一方で応力や電圧を印加し続けると金属相を維持できない課題がある. 即ち, IMT の制御は VO<sub>2</sub> の応用範囲を広げるために重要である. そこでカルコゲナイド相変化膜[Germanium(Ge)-Antimony(Sb)-Tellurium(Te):GST]に着目した<sup>[2]</sup>. GST のアモルファス-結晶相変化に伴う体積変化の歪を VO<sub>2</sub>に加えることで IMT の特性変化を試みるものである. 本研究ではルチル TiO<sub>2</sub>(001)基板を採用した. ルチル TiO<sub>2</sub>は高温相 VO<sub>2</sub>と同じ結晶構造であり, 基板と薄膜の格子定数が近く, 薄膜が基板に格子整合した状態で成長するため基板とのミスフィットストレスにより V-V 長が短縮し転移温度が室温付近まで低下する<sup>[3]</sup>. これは TiO<sub>2</sub>(001)基板上に成長した VO<sub>2</sub>において V-V 鎖は TiO<sub>2</sub>(001)面に対して面直方向に配列するためである. GST の結晶化に伴い生じる面内応力により面内方向(a<sub>R</sub>軸)の格子定数は縮小し, 面直方向(c<sub>R</sub>軸), 即ち V-V 鎖は弾性的に伸長すると考えられる. この構造変化により, VO<sub>2</sub>の転移温度は高温側へシフトすると推察される.

TiO<sub>2</sub>(001)基板上への VO<sub>2</sub>成膜は RF マグネトロンスパッタ法より行った. 成膜条件は基板温度 380°C, 全圧 0.5 Pa, O<sub>2</sub>流量 1.5 sccm, Ar 流量 54 sccm, RF パワー200 W, 基板バイアス電力 11 W, 成膜時間 70 s であり, 膜厚は 14 nm である. 次に GST 成膜は RF マグネトロンスパッタ法で成膜した. GST 成膜は基板加熱なし, RF 電力 100W, Ar 流量 58 sccm, 成膜時間は 30 s で, 膜厚は 100 nm であった. GST 成膜後に VO<sub>2</sub>の R-T 特性測定を行うため, 両端に幅約 2 mm の VO<sub>2</sub>領域を残して成膜した. 次に GST/VO<sub>2</sub>サンプルを 230°Cで 3 分間アニールし, GST を結晶化させた. アニール前後において VO<sub>2</sub>の R-T 測定及び XRD 測定を行い, GST の結晶化が VO<sub>2</sub>に与える効果について考察した.

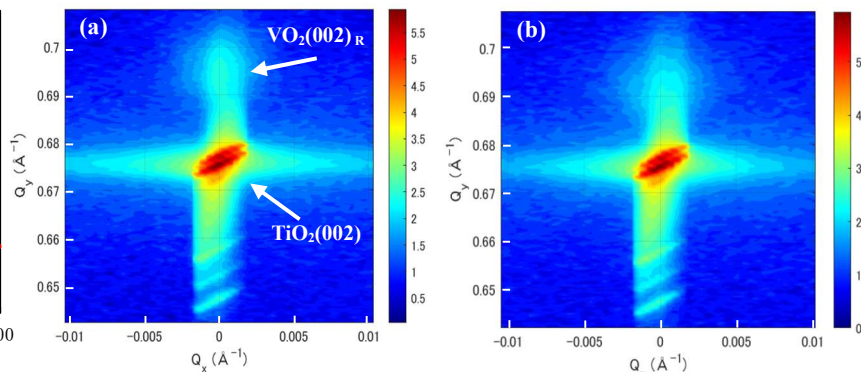
**Fig. 1** に GST(100 nm)/VO<sub>2</sub>(14 nm)/TiO<sub>2</sub>(001)のアニール前後の R-T 特性の比較を示す. **Fig. 1** よりアニール前の転移温度は 40.3°Cであった. 一方, アニール後は **Fig. 1** 中に示した dLog(R)/dT 特性のように, 37.8°C及び 54.2°Cに 2 つのピークが確認された. **Fig. 2** にアニール前後の逆格子マッピングの比較を示す. **Fig. 2(a)**の逆格子マッピングの結果から VO<sub>2</sub>は良好なエピタキシャル成長をしていることが確認された. アニール前の VO<sub>2</sub>(002)<sub>R</sub>の格子定数が 1.431Åであったのに対し, アニール後には 1.437Åに増加しており, c<sub>R</sub>軸方向の格子定数が増加したことが示された. また, アニール後の VO<sub>2</sub>(002)<sub>R</sub>ピークの Q<sub>x</sub> 方向への広がりが増え, 結晶性の低下が示唆された. この変化は, GST の結晶化に伴って生じる面内圧縮応力の効果により, VO<sub>2</sub>薄膜の面直方向(c<sub>R</sub>軸)が弾性的に伸長された結果と解釈できる. その結果, V-V 間距離が増加し, **Fig. 1** に示したように, R-T特性において高温側でのピークが現れたと考えられる. 発表では IMT シフトの GST 膜厚依存性を含めて報告する.

[1] K. Liu *et al.*, Mater. Today. **21**, 875 (2018). [2] A. V. Kolobov *et al.*, J. Ovonic Res. **1**, 21 (2005).

[3] Y. Muraoka *et al.*, Appl. Phys. Lett. **80**, 583 (2002).



**Fig. 1** Resistance-temperature characteristics of GST/VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(001) before and after annealing.



**Fig. 2** Reciprocal Space Mapping of GST/VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(001)  
(a) before annealing, (b) after annealing.



# Ce:YAP シンチレータと TiO<sub>2</sub> 薄膜のハイブリッド型検出器による 高エネルギー線の直接検出

## Direct Detection of High Energy Rays by Hybrid Detectors

### based on Ce:YAP Scintillator and TiO<sub>2</sub> Thin Film

名工大<sup>1</sup>, Unitec Institute of Technology<sup>2</sup>, 阪大レーザー研<sup>3</sup>,

Czech Academy of Sciences<sup>4</sup>, Gulf Univ.<sup>5</sup>

○(M2)丸山 祐樹<sup>1</sup>, Marilou Cadatal-Raduban<sup>2,3</sup>, 日比野 孝太<sup>1</sup>, Michal Kohout<sup>4</sup>,

山ノ井 航平<sup>3</sup>, Carlito S. Ponseca Jr.<sup>5</sup>, Zdenek Hubička<sup>4</sup>, Jiri Olejníček<sup>4</sup>, 小野 晋吾<sup>1</sup>

Nagoya Institute of Technology<sup>1</sup>, Unitec Institute of Technology<sup>2</sup>, Osaka Univ.<sup>3</sup>,

Czech Academy of Sciences<sup>4</sup>, Gulf Univ.<sup>5</sup>

○(M2)Yuki Maruyama<sup>1</sup>, Marilou Cadatal-Raduban<sup>2,3</sup>, Kota Hibino<sup>1</sup>, Michal Kohout<sup>4</sup>,

Kohei Yamanoi<sup>3</sup>, Carlito S. Ponseca Jr.<sup>5</sup>, Zdenek Hubička<sup>4</sup>, Jiri Olejníček<sup>4</sup>, Shingo Ono<sup>1</sup>

E-mail: yuki-yama2018@outlook.jp

## 1. はじめに

波長 100-250 nm の深紫外光や真空紫外光 (VUV) は、光化学処理や半導体基板の洗浄など幅広い分野で応用されている。このような短波長領域での技術開発の急速な進展に対応するためには、検出器の開発が必要不可欠である。本研究では、VUV を紫外・可視光に変換する Ce:YAP シンチレータを基板とし、その上に、光を電気信号に変える TiO<sub>2</sub> 薄膜を堆積した、ハイブリッド型検出器の開発を試みた。作製時に行う熱処理によって光感度を大幅に向上させたため、これについて報告する[1]。

## 2. 実験方法

TiO<sub>2</sub> 薄膜の堆積はホロカソード放電スパッタリングにより行った[2]。堆積中に 300℃ で基板加熱を行ったサンプル、堆積後に 450℃ で 8 時間大気中アニールを行ったサンプル、熱処理を施していない未処理のサンプルを作製した。

## 3. 実験結果と考察

Fig.1 は Ce:YAP のカソードルミネッセンス (CL) 測定の結果である。図より熱処理によって発光強度が増加し、発光波長が短波長側へシフトしていることが確認できる。この結果、TiO<sub>2</sub> 薄膜が吸収する光が増加するため、検出性能の向上が期待できる。また、TiO<sub>2</sub> 薄膜の結晶性を X 線回折法を用いて評価した結果、熱処理によりアモルファス構造からアナターゼ相に変化していることを確認した。

Fig.2 に真空紫外光照射時の光電流と非照射時の暗電流を示す。印加電圧 3V の時の光感度 (光電流値/暗電流値) を比較した結果、未処理のサンプルに対し、アニールを行ったサンプルは光感度が 4 桁向上していた。これは Ce:YAP の発光特性の変化や TiO<sub>2</sub> 薄膜の結晶性向上によるものであると考えられる。

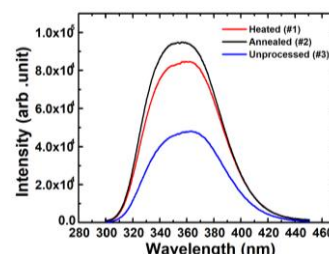


Fig.1 Cathodoluminescence (CL) of Ce:YAP

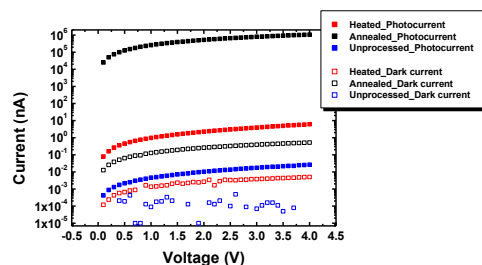


Fig.2 Photocurrent and dark current

## 4. 参考文献

- [1] Marilou Cadatal-Raduban et al., Surface and Coatings Technology, Volume 505, 132066 (2025)
- [2] Radek Zouzelka et al., Nanomaterials, 11, 3254 (2021)

## フッ化物薄膜/酸化物基板界面が及ぼす紫外光伝導特性への影響

## Influence of fluoride thin film/oxide substrate interface on ultraviolet photoconductivity

名工大<sup>1</sup>, 阪大レーザー研<sup>2</sup>, Czech Academy of Sciences<sup>3</sup>, Massey Univ.<sup>4</sup>

○(M2) 日比野 孝太<sup>1</sup>, 丸山 祐樹<sup>1</sup>, 小沢 楽人<sup>1</sup>, 浅香 透<sup>1</sup>, 瀬戸 しずか<sup>1</sup>, 松原 孝至<sup>1</sup>,  
岩坂 彩子<sup>1</sup>, 櫻井 陽子<sup>1</sup>, 山ノ井 航平<sup>2</sup>, M. Kohout<sup>3</sup>, M. Cadatal-Raduban<sup>2,4</sup>, J. Olejníček<sup>3</sup>,  
小野晋吾<sup>1</sup>

Nagoya Institute of Technology<sup>1</sup>, Institute of Laser Engineering, Osaka Univ.<sup>2</sup>,Czech Academy of Sciences.<sup>3</sup>, Massey Univ.<sup>4</sup>

○K. Hibino<sup>1</sup>, Y. Maruyama<sup>1</sup>, G. Ozawa<sup>1</sup>, T. Asaka<sup>1</sup>, S. Seto<sup>1</sup>, T. Matsubara<sup>1</sup>, A. Iwasaka<sup>1</sup>, Y. Sakurai<sup>1</sup>,  
K. Yamanoi<sup>2</sup>, M. Kohout<sup>3</sup>, M. Cadatal-Raduban<sup>2,4</sup>, J. Olejníček<sup>3</sup>, S. Ono<sup>1</sup>

E-mail: cmj12087@ict.nitech.ac.jp

## 1. はじめに

紫外光 (UV) は高いフォトンエネルギーを持っているため強固な化学結合を切断することが可能であり、半導体洗浄・表面改質・殺菌など、様々な用途に使用されている。これに伴い、より強力な紫外光源を安定に長時間にわたりモニタリングすることが可能な紫外線検出器の要求が高まっている。

我々は既存の材料よりも紫外光照射に対する耐久性が高いフッ化物材料に着目し、光伝導型 UV センサの開発を進めてきた。本研究では、センサ性能のさらなる向上に加え、ヘテロ接合デバイスの開発において重要なフッ化物薄膜と酸化物基板界面における挙動の解明を目的として評価を行った。

## 2. 実験方法

今回、石英ガラス (SiO<sub>2</sub>) 基板上に膜厚 200nm の三フッ化セリウム (CeF<sub>3</sub>) 薄膜を基板温度 RT、200、400、600、700°C という 5 つの条件下でパルスレーザー堆積法 (PLD) を使用して堆積した。

## 3. 実験結果と考察

Fig. 1 には、印加電圧 100 V における光電流および暗電流、それらの比から得られる SN 比 (光電流値/暗電流値) の基板温度依存性を示す。基板加熱により SN 比は向上する傾向がみられた。これは基板加熱により欠陥が減少し、それに伴って自由キャリアが減少した結果、薄膜の抵抗値が増加したためであると考えられる。しかしながら、基板温度 600°C のサンプルでは、例外的に暗電流が大きく、SN 比も最も低い結果となった。これは、基板から拡散した酸素により薄膜基板界面に導電性の高い酸フッ化物が形成されたことが原因と考えられる。

Fig.2 は、CeF<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 界面における EDS マッピングの結果である。これにより堆積中に酸

素が基板から薄膜に拡散していることが明らかとなった。この酸素拡散は、PLD アブレーションによるエネルギーと堆積中の基板加熱による熱エネルギーに起因すると考えられる。

さらに、カソードルミネッセンス、電子線回折、透過スペクトル、ならびに基板温度 600°C で作製した膜厚 20 nm の別サンプルに対する X 線回折により、界面の相変化を調査した。その結果、基板温度が 400~600°C では CeF<sub>3</sub>、CeF<sub>2</sub> に加え、酸素の拡散により形成された CeO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> が検出され、700°C ではさらに CeO<sub>2</sub> が検出された。当日は、これらの相変化と電気伝導特性の関係についての考察も詳しく説明する。

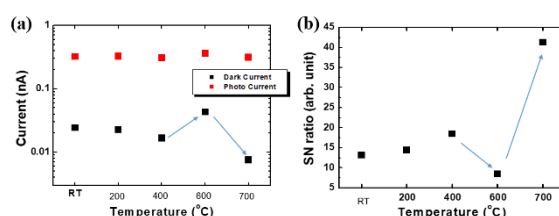


Fig. 1 (a) Dark current and photocurrent at 100 V for films deposited at different substrate temperatures. (b) SN ratio of the photodetectors with different substrate temperatures.

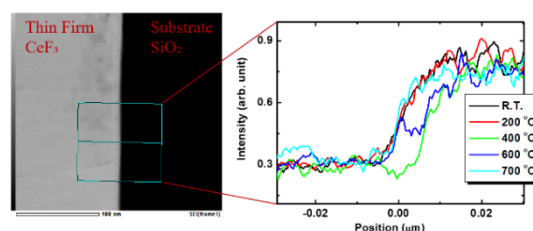


Fig. 2. Oxygen diffusion from the substrate to the thin film measured by EDS

## 参考文献

[1] T. Kato et al., *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 11, p. 2300696, (2024)

Anatase 構造を持つ新規酸化物半導体 Sc-doped TiO<sub>2</sub> 薄膜の電子構造および  
キャリア密度

Electronic structure and carrier density of new oxide semiconductor Sc-doped TiO<sub>2</sub> thin film

○藤田 怜奈<sup>1</sup>、矢吹 倫啓<sup>1</sup>、國司 倫渚<sup>1</sup>、志賀 大亮<sup>2</sup>、組頭 広志<sup>2</sup>、樋口 透<sup>1</sup>

Reina Fujita<sup>1</sup>, Tomohiro Yabuki<sup>1</sup>, Rinna Kunishi<sup>1</sup>, Daisuke Shiga<sup>2</sup>, Hiroshi Kumigashira<sup>2</sup>, and  
Tohru Higuchi<sup>1</sup>

1 東理大・先進工、2 東北大多元研

1 Tokyo Univ. Sci., 2 Tohoku Univ.

E-mail: 8425532@ed.tus.ac.jp

【背景・目的】TiO<sub>2</sub>は Rutile 型と Anatase 型の 2 つの結晶構造を有し、安価で毒性がなく、工業的に利用しやすいことから、光触媒として実用化されている。また、Anatase 型 TiO<sub>2</sub> 薄膜の Ti<sup>4+</sup>サイトに Nb<sup>5+</sup>や Ta<sup>5+</sup>をドーピングすることで、n 型半導体や金属的な電気特性を示すことから、透明電極等への応用も期待されている。典型的な半導体である Ge は n 型と p 型の不純物半導体が存在するが、酸化物において、p 型半導体は存在しないとされてきた。もし、酸化物において、p 型半導体が実現できれば、n 型半導体と組み合わせることで、青色発光ダイオードなどの安価なデバイスが実現できる。本研究では、Ti<sup>4+</sup>サイトに Sc<sup>3+</sup>をドーピングした Ti<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>O<sub>2-δ</sub>薄膜を、Rutile 型と Anatase 型の 2 つのセラミックターゲットを用いたスパッタ法により作製し、構造・電気特性を評価した。

【実験方法】RF マグネトロンスパッタリングによって Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上に Ti<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>O<sub>2-δ</sub> (Rutile, Anatase)薄膜を用意した。このとき Rutile 型、Anatase 型ともに 300 °C で成膜し、結晶構造、電子構造、電気伝導度の温度依存性と酸素分圧依存性、ホール効果を測定した。

【結果・考察】Fig.1 は、Ti<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>O<sub>2-δ</sub> 薄膜の結晶構造である。Rutile 型は回折スペクトル上に R(200)と R(400)、Anatase 型は A(004)と A(224)が確認できる。Fig.2 は、Ar 雰囲気下で測定した Ti<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>O<sub>2-δ</sub> 薄膜の電気伝導度の温度依存性である。ボルツマン近似によりドナー準位 E<sub>d</sub>、アクセプター準位 E<sub>a</sub>を Rutile, Anatase それぞれの傾きから求めると、E<sub>d</sub>=168 meV, E<sub>a</sub>=562 meV であった。Fig.3 は、Ti<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>O<sub>2-δ</sub> 薄膜の価電子帯の XPS の測定結果である。Ti<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>O<sub>2-δ</sub> 薄膜のフェルミ準位を E<sub>F</sub> とすると、Rutile では E<sub>F</sub> から約 2.1 eV の位置、Anatase では E<sub>F</sub> から約 2.3 eV の位置からドナーバンドの立ち上がりが始まっている。また、Anatase では 0~2.3 eV の領域に状態密度が観測される。Table.1 は、ホール効果測定から求めたホール係数、キャリア密度、移動度である。Rutile ではホール係数が負、Anatase では正であった。ここから、キャリアの種類は Rutile が電子、Anatase が正孔だと推定できる。

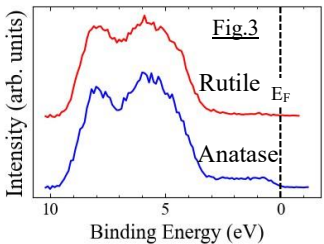
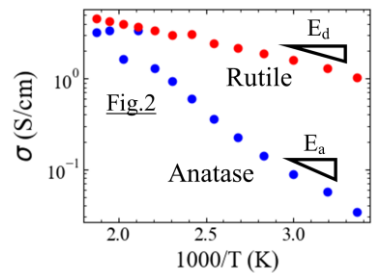
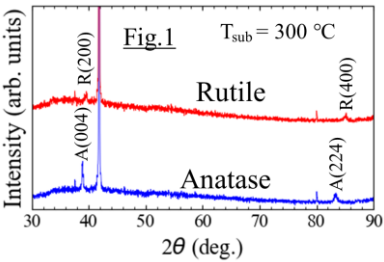


Table.1

|         | ホール係数 [m <sup>3</sup> /C] | キャリア密度 [cm <sup>-3</sup> ] | 移動度 [cm <sup>2</sup> /Vs] |
|---------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Rutile  | -0.156                    | 3.96×10 <sup>13</sup>      | 0.146                     |
| Anatase | 11.5                      | 5.36×10 <sup>11</sup>      | 10.8                      |

# 水浴合成法によって作製された ZnO ナノロッドの光触媒活性

## Photocatalytic activity of ZnO nanorods prepared by water bath synthesis

静岡大<sup>○</sup>(M1) 山本 啓太, 下迫 直樹

Shizuoka Univ.,<sup>○</sup>Keita Yamamoto, Naoki Shimosako

E-mail: yamamoto.keita.21@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ており、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、物理化学的処理法や生物学的処理法が広く検討されてきた。なかでも光触媒分解法は、低コストで多様な有機汚染物質を無機化できる点から注目されている。光触媒活性を高める手法の一つが、光触媒のナノ構造化によって比表面積を増加させる方法である。先行研究では、ステンレスメッシュ上に直径数〜十数  $\mu\text{m}$  の ZnO マイクロロッドを鋳型として  $\text{TiO}_2$  を堆積し、大きな比表面積を有する  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  チューブを作製するとともに、焼結温度がその光触媒活性に与える影響を報告した<sup>[1,2]</sup>。さらなる性能向上には、ZnO ロッドのサイズをナノオーダーに縮小して比表面積を一層増大させることが不可欠である。そこで本研究では、ZnO ナノロッド作製のための水浴合成条件を検討し、得られた試料の光触媒活性を評価した。

### 2. 実験および結果、考察

硝酸亜鉛六水和物、ヘキサメチレンテトラミンを溶解した水溶液を加熱することで ZnO ロッドを合成した。

Fig. 1 に、水浴温度 95°C および 85°C で合成した ZnO ロッドの SEM 像を示す。直径約 100 nm のナノロッドが形成されており、温度上昇に伴ってロッド径がやや増大する傾向が確認された。

95°C で合成した ZnO ナノロッドの光触媒活性を、メチレンブルー (MB) 分解試験により評価した (Fig. 2)。光照射に伴い MB 濃度が大きく減少し、高い光触媒活性を示した。また、標準光触媒試料である  $\text{TiO}_2$  粉末 (P25) と比較して、およそ 8 倍の高活性を示した。ZnO ナノロッドの形状および光触媒活性に対する合成条件の影響については、当日詳細に報告する予定である。

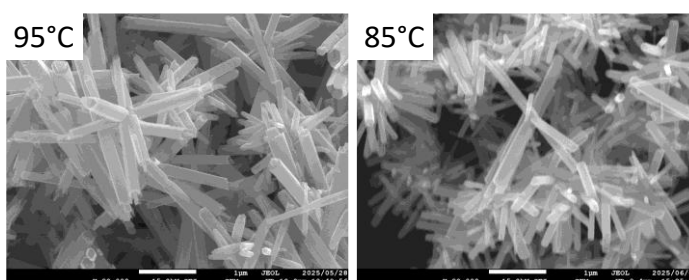


Fig. 1 SEM images of ZnO nanorods synthesized at 95 and 85°C.

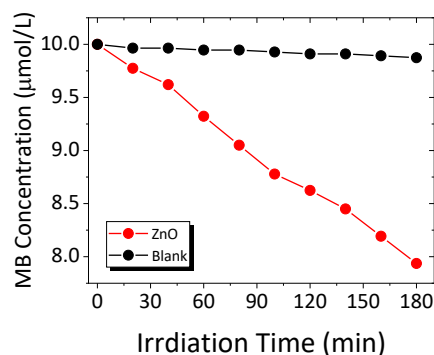


Fig. 2 MB degradation by ZnO nanorods synthesized at 95°C

[1] 野村他, 第 85 回応物秋季 18p-P02-13 (2024). [2] 山本他, 第 72 回応物春季 14p-P01-14 (2025).



## QCM 法を用いた $\text{MoO}_3$ と $\text{TiO}_2$ の光触媒活性の比較

### Comparison of photocatalytic activities between $\text{MoO}_3$ and $\text{TiO}_2$ using QCM method

静岡大<sup>1</sup>, 上智大<sup>2</sup>, JAXA<sup>3</sup>

○(M2)横家 暉<sup>1</sup>, 坂間 弘<sup>2</sup>, 神崎 千沙子<sup>3</sup>, 宮崎 英治<sup>3</sup>, 下迫 直樹<sup>1</sup>

Shizuoka Univ.<sup>1</sup>, Sophia Univ.<sup>2</sup>, JAXA<sup>3</sup>

○Akira Yokoya<sup>1</sup>, Hiroshi Sakama<sup>2</sup>, Chisako Kanzaki<sup>3</sup>, Eiji Miyazaki<sup>3</sup>, Naoki Shimosako<sup>1</sup>

E-mail: yokoya.akira.20@shizuoka.ac.jp

#### 1. 研究背景

現在、宇宙機におけるコンタミネーションが問題となっている<sup>[1]</sup>。この問題は、宇宙機自身の有機材料から発生したガスが、カメラやレンズなどの光学測定機器に付着することにより起きる。そこで、このコンタミネーション物質を除去する方法として、光触媒に着目した<sup>[2]</sup>。一般的な光触媒材料として  $\text{TiO}_2$  が挙げられるが、 $\text{TiO}_2$  よりも価電子帯上端が低い位置にあり<sup>[3]</sup>、高い酸化力を持つと考えられる  $\text{MoO}_3$  に着目した。

本研究では、実際にアウトガスに含まれる物質であるフタル酸ビスの分解を、リアルタイムで質量変化を測定できる水晶振動子マイクロバランス (QCM) 法により、フタル酸ビスの質量減少から  $\text{MoO}_3$  と  $\text{TiO}_2$  の光触媒活性評価、比較を行った。

#### 2. 実験結果

ゾルゲル法により QCM 上に  $\text{MoO}_3$  と  $\text{TiO}_2$  をそれぞれ作製し、その後、 $\text{MoO}_3$  は  $400^\circ\text{C}$ 、 $\text{TiO}_2$  は  $500^\circ\text{C}$  でアニールを行った。次に、汚染物質としてフタル酸ビスを  $\text{MoO}_3$ /QCM、 $\text{TiO}_2$ /QCM、QCM 試料上に真空蒸着した。その後、試料に紫外線を照射し、フタル酸ビスの分解量を QCM の共振周波数の変化から見積もった。Fig. 1 は大気下において紫外線照射中の QCM の周波数変化から算出した質量変化を示す。結果より、 $\text{MoO}_3$  及び  $\text{TiO}_2$  共に QCM のみより質量が減少したため、光触媒活性を示すことが分か

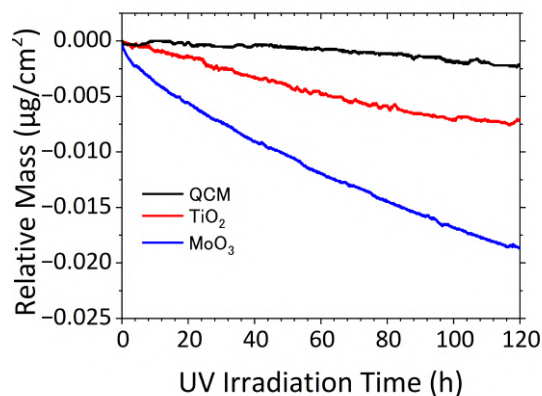


Fig. 1 Relative mass for  $\text{MoO}_3$ /QCM,  $\text{TiO}_2$ /QCM and QCM during UV irradiation.

った。また、 $\text{MoO}_3$  のほうが  $\text{TiO}_2$  よりも分解速度が速いことが分かった。これは、先行研究でも述べられているように、価電子帯上端が低い位置にあり、高い酸化力を持つためであると考えられる。大気下ではこのような結果となったが、実際にコンタミネーションが起きているのは真空中であるため、真空中での分解実験も行っていく。

[1] A.C. Tribble, "Fundamentals of Contamination Control", TT44, SPIE Publications, 2000. [2] N. Shimosako, *et al.*, *Acta Astronaut.* 213, 29 (2023). [3] P. Schulz, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 31491 (2016).



# $O_2$ ガス流量を制御した Ti-Cu-O 層を持つ $TiO_2/(Ti-Cu-O)$ 薄膜の光触媒特性

## Photocatalytic properties of $TiO_2/(Ti-Cu-O)$ thin films with Ti-Cu-O layers controlled by an $O_2$ gas flow rate

工学院大院<sup>1</sup>, 工学院大工<sup>2</sup> ○(M1)橋爪 駿亮<sup>1</sup>, 鷹野 一朗<sup>2</sup>

Kogakuin univ., Graduate school of engineering<sup>1</sup>, Kogakuin univ., School of engineering<sup>2</sup>

○Shunsuke Hashizume<sup>1</sup>, Ichiro Takano<sup>2</sup>

E-mail: cm25064@g.kogakuin.jp

### 1. 緒言

近年, 私たちの生活環境を支える材料の一つである光触媒の研究が盛んである。その特性として光によって抗菌, 脱臭, 有害物質の無害化などの効果を発揮することから, 環境にやさしい材料として光触媒材料の応用が進められている。本多-藤嶋効果に端を発する代表的な  $TiO_2$  光触媒については, 光吸収波長の拡大などを目的に多くの研究がなされている。特に Au, Ag などの金属を  $TiO_2$  に担持した報告では, プラズモン増強効果によるものとして説明されている<sup>23)</sup>。一方, これらの金属を薄膜として積層した報告は見当たらない。

本研究では,  $TiO_2$  の下層に Cu を配置した多層膜の研究を行ってきている<sup>45)</sup>。先行研究では Ti-Cu-O 混合層を下に持つ  $TiO_2/(Ti-Cu-O)$  薄膜について, 混合層作製時における  $O_2$  ガス流量を変化させることで,  $TiO_2$  単層以上の光触媒効率を得た。本研究では,  $O_2$  ガス流量についてさらに精密に調査した。

### 2. 実験方法

試料基板には無アルカリガラス Eagle XG を用い, マルチプロセスコーティング装置 (BC5146, ULVAC Corp.) に導入後, 反応性スパッタリング法により成膜を行った。 $TiO_2/(Ti-Cu-O)$  薄膜の下層を作製する際の  $O_2$  ガス流量を 0 ~ 2.0 sccm の間で細かく制御した。なお, 膜厚は上層 200 nm, 下層 100 nm で成膜し, 下層の Ti/Cu 比は先行研究によって得られた最適比である 3:1 に設定した<sup>5)</sup>。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, 入射角  $0.4^\circ$  で測定した。光触媒特性は, 濃度 10 ppm, 3 ml のメチレンブルー溶液で満たした石英セルに試料 ( $8 \times 10$  mm) を浸漬し,  $200 \text{ mW/cm}^2$  の人工太陽灯を照射して色度変化から評価した。

### 3. 実験結果

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ている。 $Ti-Cu-O$  層作製時の  $O_2$  ガス流量を 1.0 sccm とすると単層  $TiO_2$  の 2.5 倍となり, その後下降することがわかる。単層  $TiO_2$  薄膜よりも透過率が上層していることから, 適切な酸素量を持つ混合層が  $TiO_2$  表層へ影響を及ぼしていると考えられる。

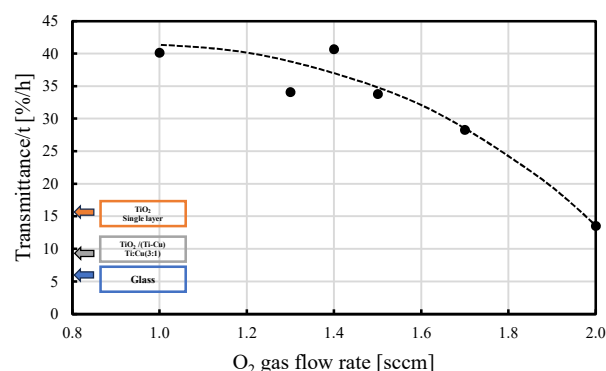


Fig.1 Photocatalytic property of  $TiO_2/(Ti-Cu-O)$  thin films

### 4. 結言

本研究では,  $TiO_2/(Ti-Cu-O)$  薄膜の混合層において,  $O_2$  ガス流量を変化することで, 単層  $TiO_2$  を超える光触媒効率となることが明らかとなった。今後, 多層構造とした際の光触媒薄膜のメカニズムを検討する。

### 参考文献

- 1) 橋本和仁, 藤嶋昭「図解光触媒のすべて」(株)工業調査会 (2003)
- 2) 春田正毅; 表面科学, Vol.26, No.10, pp.578-584 (2005)
- 3) Na Zhou, et al.; RSC Advances, 5, pp.29076-29097 (2015)
- 4) 武田克行, 他; 表面技術協会第 147 回講演大会, pp.61 (2023)
- 5) 柿澤立樹, 他; 第 42 回光がかわる触媒化学シンポジウム(2023)

## アモルファス酸化チタン薄膜の結晶化

### Crystallization of amorphous Titanium Oxide thin films

兵庫県立大<sup>○</sup>新船 幸二, 藪林 陸斗, 竹谷 有輝, 中山 慶哉, 飯村 健次, 前田 光治

Univ. Hyogo,<sup>○</sup>Koji Arafune, Rikuto Yabubayashi, Yuki Taketani,

Keisuke Nakayama, Kenji Iimura, Kouji Maeda

E-mail: arafune@eng.u-hyogo.ac.jp

【緒言】 アナターゼ型の酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )は光触媒機能を持つ材料として良く知られている。実際に、微粒子状の  $\text{TiO}_2$  結晶をスプレーコーティングすることで防汚、抗菌、脱臭などの効果が得られている。ただし、これらの方法で  $\text{TiO}_2$  結晶の面密度を高めるのは困難であるため、対象物に直接薄膜を形成する方法も試されている。薄膜形成法としてゾルゲル法やスパッタ法などが試されているが、ゾルゲル法の場合は一般的に  $400^\circ\text{C}$ 以上の加熱が必要であるために、下地は耐熱材料であることが求められる。本研究では比較的低温での製膜を実現するために、室温で反応性スパッタ法によりアモルファス酸化チタン(a- $\text{TiO}_x$ )薄膜を製膜し、その後の熱処理による結晶化について検討を行った。

【実験方法】 a- $\text{TiO}_x$  薄膜を製膜する基板として Si(100)を用いた。スパッタターゲットには Ti を使用し、Ar と  $\text{O}_2$  の混合ガスを導入して約 70 nm の a- $\text{TiO}_x$  薄膜を製膜した。製膜後、大気中で熱処理( $280 \sim 340^\circ\text{C}$ , 1 ~ 240 min)を行った。熱処理前及び熱処理後の試料の結晶状態については、X 線回折装置を用いて  $\theta - 2\theta$  法により評価した。一部の試料については電子線後方散乱回折法を用いて測定を行った。光触媒性能については、メチレンブルー水溶液の分解を紫外可視分光光度計により評価した。

【結果】 製膜直後の試料を  $\theta - 2\theta$  法により評価した結果、 $\text{TiO}_2$  結晶のピークは観察されなかったため、a- $\text{TiO}_x$  薄膜が製膜されたものと考えられる。一方、熱処理後の試料においては、 $2\theta = 25.3^\circ$  付近にピークが観察された。これはアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の(101)と考えられる。Fig.1 に熱処理温度  $300^\circ\text{C}$ の時の X 線回折パターンの一例を示す。熱処理時間の増加に伴い回折ピーク強度も増加していくが、ある程度の時間からはほぼ一定の値を示した。そこで、回折ピーク強度の最大値を基準として、相対回折ピーク強度を求め、これを結晶化度の指標とした。Fig.2 に各熱処理温度における熱処理温度と結晶化度の関係を示す。図中の破線は Avrami 式<sup>[1]</sup> でフィッティングした結果を示している。熱処理温度が  $280 \sim 320^\circ\text{C}$ の場合と  $340^\circ\text{C}$ の場合では異なる傾向を示していることから高温側では異なる核発生・結晶化過程を経ているものと考えられる。

【参考文献】

[1] M. Avrami: J. Chem. Phys., 7, 1103 (1939).

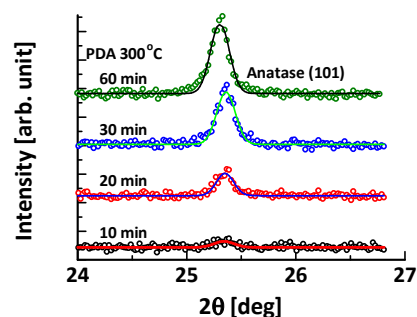


Fig.1 X-ray diffraction patterns of  $\text{TiO}_2$  thin films. Post-deposition annealing temperature and time are  $300^\circ\text{C}$  and 10 ~ 60 min.

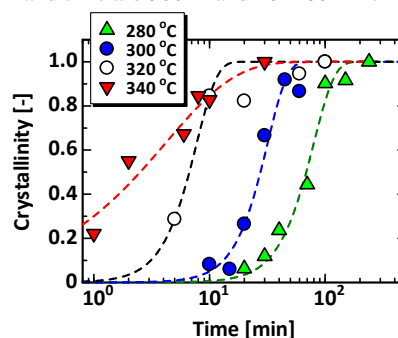


Fig.2 Relative crystallinity as a function of time. Dash-lines are the results of fitting with the Avrami equation.

## TiO<sub>2</sub>/Cu 薄膜の光触媒効果に及ぼすアニール処理の影響

### Effect of annealing treatment on photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>/Cu thin films

工学院大院<sup>1</sup>, 工学院大工<sup>2</sup> ○(M2) 伊藤 龍斗<sup>1</sup>, 鷹野 一朗<sup>2</sup>

Kogakuin univ., Graduate school of engineering<sup>1</sup>, Kogakuin univ., School of engineering<sup>2</sup>

○Ryuto Ito<sup>1</sup>, Ichiro Takano<sup>2</sup>

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。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<sup>1)</sup>。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 TiO<sub>2</sub> 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<sup>2)</sup>。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と考え、アニール処理の条件を変えることで TiO<sub>2</sub> の欠陥生成による影響を調査した<sup>3)</sup>。

#### 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.) を用い、スパッタリング法により厚さ 30 nm の Cu 層を作製した後、TiO<sub>2</sub> 層を反応性スパッタリング法により 200 nm 作製し TiO<sub>2</sub>/Cu 積層薄膜とした。なお、Cu 層の厚さ 30 nm は、先行研究から得られた最適値である<sup>2)</sup>。さらに、成膜後に真空アニール、N<sub>2</sub> 雰囲気アニール、O<sub>2</sub> 雰囲気アニールを温度 300℃で2時間行い、3種類の試料を作製した。

これらの薄膜について、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、濃度 10 ppm, 3 ml のメチレンブルー溶液で満たした石英セルに試料を浸漬し、200 mW/cm<sup>2</sup> の人工太陽灯を照射し色度変化で評価した。

#### 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果として示している。真空アニールを行った試料の効率が最も高くなった。一方、酸素雰囲気アニールを行った試料においては、表面への Cu 拡散が XPS 測定により確認され、効率が低下したと考えられた。

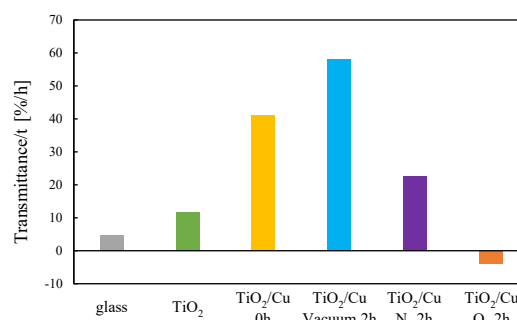


Fig. 1 Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>/Cu thin films in each annealing process

#### 4. 結言

本研究では、TiO<sub>2</sub>/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各種アニール処理を行ったところ、真空雰囲気下で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に加え、銅の拡散メカニズムも調査する。

#### 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; “TiO<sub>2</sub>/Cu, Cu<sub>2</sub>O 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) S.A. Abdullah, M.Z. Sahdan, et al., Applied Surface Science, 462 (2018) 575-582

## 光電気化学堆積による酸化タングステン光触媒の効率向上

## Improved photocatalytic efficiency of tungsten oxide by photoelectrochemical deposition

名工大・院工, ○(M2) 久保田 悦響, 安部 功二

Nagoya Institute of Technology, ○Eko Kubota, Koji Abe

E-mail: cmj13066@ict.ntitech.ac.jp

## 1. 緒言

光触媒反応は、光によって半導体中に励起された正孔と電子の強い酸化・還元力を利用する反応であり、有害な有機物質の分解や水の分解による水素と酸素の発生などに応用されている。最も良く知られている光触媒である  $\text{TiO}_2$  は、様々な分野で実用化されているものの、紫外線しか吸収・利用できないという欠点がある。一方、可視光応答型光触媒として  $\text{WO}_3$  が知られているが、タングステンが希少な元素であり高価であることが問題である。本研究では、より安価で効率の良い光触媒を目指し、光電気化学堆積で銅とタングステン酸化物をコーティングした  $\text{TiO}_2$  を作製した。

## 2. 実験

純水に分散させた  $\text{TiO}_2$  (P25) を、ホットプレート ( $100^\circ\text{C}$ ) 上のガラス基板に滴下して  $\text{TiO}_2$  を成膜した。その後、キセノンランプを照射しながら、タングステン酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 水溶液を滴下した。滴下、純水で洗浄、乾燥した後、ホットプレート ( $180^\circ\text{C}$ ) で加熱して、 $\text{TiO}_2$  の表面を修飾した。さらに、キセノンランプを照射しながら塩化銅 ( $\text{CuCl}_2$ ) および塩化パラジウム ( $\text{PdCl}_2$ ) 水溶液を滴下し、銅およびパラジウムの成膜を行なった。光触媒の効率は、可視光 ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ) を照射したときのメチレンブルーの濃度変化で評価した。光照射を開始する前には、メチレンブルーに試料を入れて暗所で攪拌し、メチレンブルーの濃度が変化しないことを確認した。

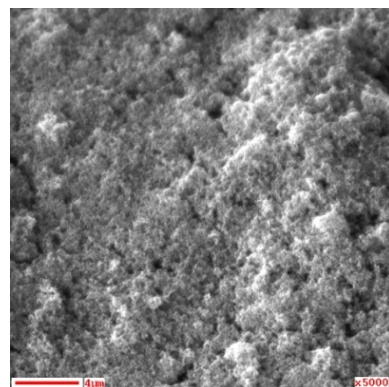


Fig. 1. Surface SEM image.

## 3. 結果・考察

Fig1. に、表面 SEM 像を示す。試料は  $\text{TiO}_2$  粒子が凝集してできたものであることがわかる。Fig2. に可視光の照射によるメチレンブルーの濃度変化を示す。縦軸はメチレンブルーの濃度、横軸は光の照射時間であり、濃度は可視光の照射開始時を基準 (100%) としている。照射時間が 180 分の時点を見ると、銅とタングステンをコーティングした試料では 80% 程度のメチレンブルーを分解できたことがわかる。一方、 $\text{TiO}_2$  のみの試料は、11% ほどであった。水溶液を滴下して光照射を行うだけのシンプルな方法で、可視光応答型光触媒を作製することに成功した。当日は、表面修飾した銅や酸化タングステンの組成などについても報告する予定である。

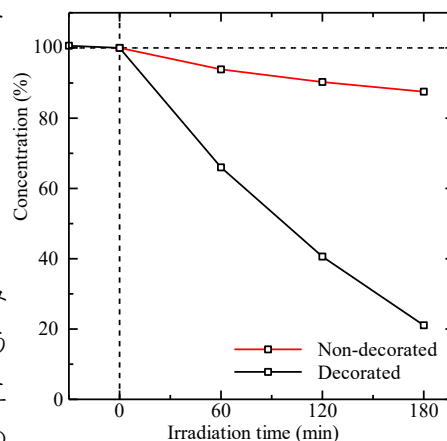


Fig. 2. Photocatalytic degradation of methylene blue.



## りん酸緩衝液中での酸化銅電着膜の黒色エレクトロクロミック特性

## Black Electrochromism of Electrodeposited Copper Oxide Films in Phosphate Buffer Solution

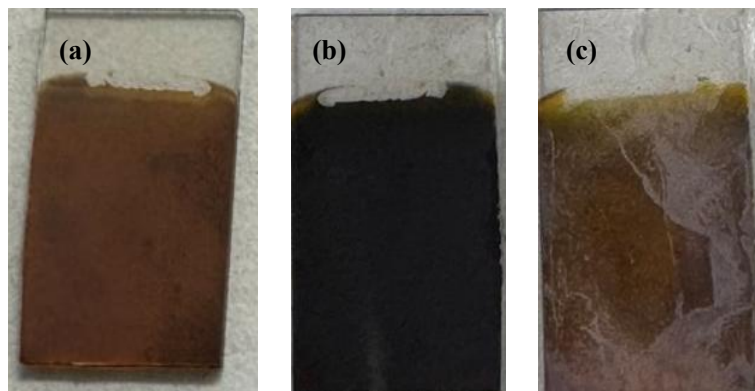
慶應大・理工, <sup>○</sup>原田 豪, 及川尚紀, 野田 啓Keio Univ., <sup>○</sup>Go Harada, Naoki Oikawa, Kei Noda

E-mail : haradago55@keio.jp

【背景と目的】省エネルギー対応の需要が高まる中、外部刺激による色調調整が可能なスマートウインドウの開発が進展している。その中で、電気化学的な酸化還元反応により可逆可変な光学特性を有し、その状態維持のための電力が不要で、かつ外光を遮断しやすい黒色エレクトロクロミック (EC) 材料が注目を集めている。これまで、導電性高分子を始めとする有機材料による黒色 EC 材料の作製が多く試みられているが、製造コストが高く、かつ一部の材料は環境負荷が大きいという問題がある。そのため、低コストかつ低環境負荷の製造プロセスによる EC 材料およびデバイス開発が求められている。そこで、本発表では、EC 特性を示す無機材料である酸化銅 ( $\text{Cu}_x\text{O}$ ) 膜を酸化インジウムスズ (ITO) 基板上に定電位めっきで作製した複合試料を対象として、低環境負荷のりん酸緩衝溶液中における黒色エレクトロクロミック特性の評価を実施した。

【実験】0.2 M の  $\text{CuSO}_4$  溶液 (pH10、錯化剤として乳酸含む) を電解液とした 3 電極系の電着槽において、ITO を作用電極として定電位 ( $-0.45\text{V vs Ag/AgCl}$ ) で 1 時間電着した後、 $300^\circ\text{C}$  で 3 時間、大気下での熱処理を行うことで ITO/ $\text{Cu}_x\text{O}$  試料を作製した。その後、0.1 M のりん酸緩衝溶液 (pH 7.2) 中で負電位を印加することで着色、さらに正電位で脱色させ、各状態での光透過率を紫外可視近赤外吸収 (UV-vis-NIR) によって評価した。また、透過率と  $\text{Cu}_x\text{O}$  の結晶相との関連性について、X 線回折 (XRD) による分析を実施した。

【結果】ITO/ $\text{Cu}_x\text{O}$  試料 (図 1(a)) の電位を  $-0.8\text{V vs Ag/AgCl}$  で 60 秒間保持した後の表面の写真が図 1(b)、これに対して  $0.25\text{V vs Ag/AgCl}$  で 1200 秒間保持した後の表面の写真が図 1(c)である。XRD による分析の結果、初期状態(a)では  $\text{Cu}_2\text{O}$  と  $\text{CuO}$  が混在し、試料表面は淡い褐色を示す。還元後の(b)では黒色を呈し、酸化後の(c)は白色～黄色を呈す。(c)に対し同条件で再度負電位を印加したところ、着色が確認された。また、初期状態から 90 秒間還元した試料は金属光沢を示し、一部が剥離した。これは  $\text{CuO}$  の過度な還元による  $\text{Cu}$  の析出によるものであると考えられ、XRD の結果とも一致した。本結果より、ITO/ $\text{Cu}_x\text{O}$  試料ではりん酸緩衝液中においても、電位制御によって可逆的な透過率の調整が可能であることを示している。

図 1.(a)未処理の ITO/ $\text{Cu}_x\text{O}$ 、(b)着色後、(c)脱色後



## FTO 基板上チタンスパッタ膜の陽極酸化と黒色エレクトロクロミック特性

Anodization of titanium sputtered on FTO substrates and its black electrochromic properties

慶應大・理工, °及川 尚紀, 原田 豪, 野田 啓

Keio Univ., °Naoki Oikawa, Go Harada, Kei Noda

E-mail: periperi318@keio.jp

【背景と目的】酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) は優れた機械的特性、耐食性、化学的安定性に加えて、エレクトロクロミック (EC) 特性を示す材料であり、特に  $\text{TiO}_2$  の薄膜化によって、スマートウィンドウやディスプレイ、エネルギー効率化デバイスへの応用が期待されている<sup>(1)</sup>。 $\text{TiO}_2$  の EC 特性は、Ti の価数変化 ( $\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$ ) を伴う電子とイオンの挿入・脱離プロセスによって発現することが知られている。これまでの関連研究では、 $\text{TiO}_2$  層の結晶相、結晶化度、ドーピング元素、電解質組成などが EC 性能に与える影響が詳細に検討されている一方で、EC 特性の応答速度や耐久性、色彩制御の高精度化など、依然として解決すべき課題が存在する。本研究では、フッ素ドーパド酸化すず (FTO) 基板上にスパッタリングで堆積した Ti 薄膜を陽極酸化し、可逆的な黒色の EC 特性を示す試料の作製に至ったので、報告する。

【実験】 FTO 基板上に基板温度  $20^\circ\text{C}$  の条件下で DC スパッタリングによって堆積させた Ti 薄膜 (膜厚 63 nm) に対して、フッ化アンモニウムと水を含むエチレングリコールを電解液として使用し、印加直流電圧 60 V、30 分間の条件下で陽極酸化を行った。続いて、大気下、 $500^\circ\text{C}$  の条件下で熱処理を行い、Ti 陽極酸化膜の結晶化を促進した。その後、3 電極系の電気化学セルを使用し、0.1M の硫酸ナトリウム水溶液中 (pH 2.0) 中で、 $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  試料を作用極として  $-1.5 \sim 1.5 \text{ V}$  (vs Ag/AgCl) の間で電位掃引を行い、試料の EC 挙動を観測した。

【結果】 作製された  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  試料は元の FTO 基板とほぼ同程度の高い光透過性能を示したが、上述の ( $-1.5 \text{ V}$  (vs Ag/AgCl) の電位条件での) 還元処理を行うと、即時に透明から黒色へと変化した (図 1)。また、印加電位を正側に掃引すると、酸化に伴う脱色が即座に生じ、透明へと変化した。この電位掃引を 100 回繰り返しても、着色と脱色のコントラストは低下せず、この EC 現象が可逆であり、かつ繰り返し耐久性があることを示した。さらに試料の黒色化を行った後、数時間基板を大気下に放置しても黒色化は維持された。

【参考文献】 (1) Granqvist, C. G. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Elsevier, 1995.

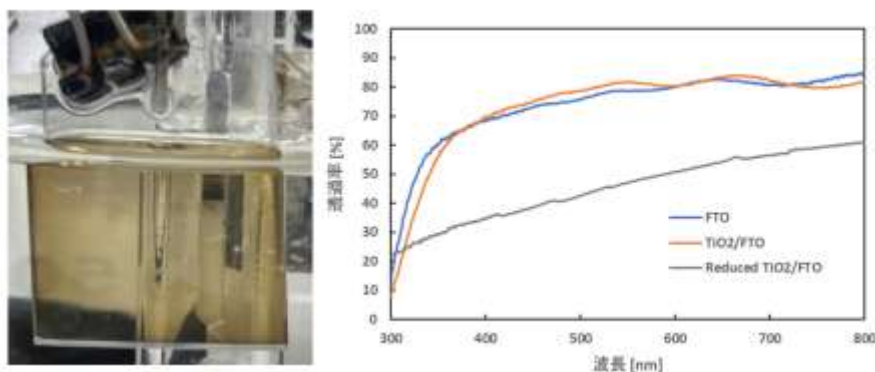


図 1 黒色化した  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  基板の写真(左)と各試料の光透過率の比較(右)

# NaF 添加 Cu/CuO 混合ターゲットを用いて DC スパッタにより製膜した Cu<sub>2</sub>O 薄膜の特性評価

Characterization of Cu<sub>2</sub>O thin film deposited using DC sputtering  
using Cu/CuO mixture target with NaF dopant

東京科学大学 工学院 ○畑川 健勝, 関口 晨雄, 宮島 晋介  
School of Engineering, Science Tokyo  
○Kensho Hatakawa, Akio Sekiguchi, Shinsuke Miyajima  
E-mail: hatakawa.k.13cf@m.isct.ac.jp

## 1. 研究背景

4 端子型タンデム太陽電池のトップセルとして Cu<sub>2</sub>O 太陽電池が注目されているが, Cu<sub>2</sub>O 膜の更なる特性改善が必要とされている. 我々は Cu<sub>2</sub>O 薄膜を簡便に製膜するための手法として, 導電性を有する Cu/CuO 混合ターゲットを用いた DC スパッタリングを検討し, 比較的良好な特性を有する Cu<sub>2</sub>O 薄膜の作製に成功したことを報告している. 本研究では, 正孔濃度制御を念頭に置き, Cu/CuO 混合ターゲットへの NaF 添加を検討した. 特に, スパッタ製膜後の熱処理の影響を検討した.

## 2. 実験方法

Cu/CuO 混合ターゲット (モル比 Cu:CuO=10:9) に NaF を約 0.001 mol 添加したターゲットを用いた DC スパッタにより, Eagle XG ガラス基板上に約 300 nm の Cu<sub>2</sub>O 薄膜を形成した. アルゴン圧力 0.4 Pa, DC 電力 95 W, 基板加熱なしで製膜を行い, 製膜後に結晶性, 電気的特性を改善するために 500~600 °C の範囲で 5 分間のアニール処理を行った. 各サンプルに対し XRD 測定から結晶性の評価を行い, 導電率測定やホール効果測定から電気的特性を評価した.

## 3. 実験結果

Fig.1 に Cu<sub>2</sub>O 薄膜のホール測定の結果を示す. アニールは 600 °C, 5 分間の条件で行った. ここではアニール時に空気を導入し, その空気量の影響を検討した結果を示す. Fig.1 より, 空気の導入

量が Cu<sub>2</sub>O 薄膜の電気的特性に大きな影響を与えることが明らかとなった. 空気圧力の増加に伴い移動度, 正孔濃度共に増加し 10~15 Pa において最大値を取った. XRD の結果より, 空気導入量によって大きな結晶性の違いはないことが分かっている. これより, 膜表面もしくは結晶粒界において導入した空気中の酸素による酸化が生じ, それが膜の電気的特性に影響を与えたものと考えられる. このことから, スパッタ製膜後のアニールの最適化が重要であることが明らかとなった.

### 【謝辞】

本研究は, 東工大基金に基づく「東工大の星」支援【STAR】の支援を受けた.

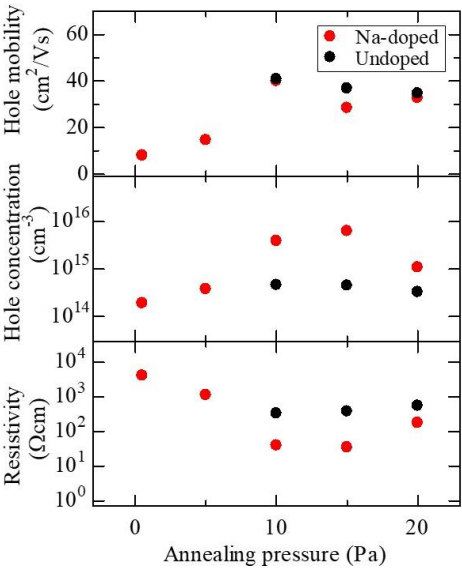


Fig1. Relationship between annealing pressure and electrical properties.

6 Thin Films and Surfaces | Oral presentation : 6.3 Oxide electronics

## **[9p-N206-1~15] 6.3 Oxide electronics**

[9p-N206-1]

Metal-insulator transition properties of  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  films grown on van der Waals material hexagonal boron nitride

○(M1)Keitaro Kanno<sup>1</sup>, Takuto Soma<sup>1</sup>, Satoru Fukamachi<sup>2</sup>, Hiroki Ago<sup>2</sup>, Akira Ohtomo<sup>1</sup>, Kohei Yoshimatsu<sup>1</sup> (1.Science Tokyo, 2.Kyushu Univ.)

---

[9p-N206-2]

Observation of Metal-Insulator Transition for  $\lambda$ -phase  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  Films using Hard X-ray Photoemission Spectroscopy

○Kouhei Yoshimatsu<sup>1</sup>, Akira Yasui<sup>2</sup> (1.Inst. Sci. Tokyo, 2.JASRI)

---

[9p-N206-3]

High-temperature characterization of Sc-doped amorphous  $\text{GaO}_x$  memristors

○Yuki Komizo<sup>1</sup>, ZHUO DIAO<sup>1</sup>, Tetsuya Tohei<sup>1</sup>, Akira Sakai<sup>1</sup> (1.Osaka Univ.)

---

[9p-N206-4]

Modeling and analysis of resistance switching dynamics in amorphous  $\text{GaO}_x$  memristors based on semiconductor physics

○(M2)Rion Ogura<sup>1</sup>, Diao Zhuo<sup>1</sup>, Tetsuya Tohei<sup>1</sup>, Akira Sakai<sup>1</sup> (1.University of Osaka)

---

[9p-N206-5]

Interface State Modulation by Annealing for Property Control of Pt/Nb:SrTiO<sub>3</sub> Junctions

○(M2)Taiga Seto<sup>1</sup>, Yumeng Zheng<sup>1</sup>, Kentaro Kinoshita<sup>1</sup> (1.Tokyo Univ. of sci)

---

[9p-N206-6]

Realisation of Field-Effect Transistor with a Freestanding SrTiO<sub>3</sub> Channel

○(M2)Kosuke Tanaka<sup>1,2</sup>, Hisashi Inoue<sup>2</sup>, Ai Kitoh<sup>2</sup>, Masafumi Tamura<sup>1</sup>, Isao H Inoue<sup>1,2</sup> (1.Tokyo Univ. of Science, 2.AIST)

---

[9p-N206-7]

Investigation of the Voltage Dependence of Depletion Capacitance in  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{VO}_3/\text{p-Si}$  Junction

○Kaito Fujitani<sup>1</sup>, Koji Iwasaki<sup>1</sup>, Shuhei Hashimoto<sup>1</sup>, Ryosuke Takagi<sup>1</sup>, Yasushi Hotta<sup>1</sup> (1.Univ. of Hyogo)

---

[9p-N206-8]

Fabrication and Current-Voltage Characterization of  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{VO}_3/\text{n-Si}$  Junctions

○(M1)Koji Iwasaki<sup>1</sup>, Ryosuke Takagi<sup>1</sup>, Shuhei Hashimoto<sup>1</sup>, Kaito Hujitani<sup>1</sup>, Yasushi Hotta<sup>1</sup> (1.Hyogo Univ.)

---

[9p-N206-9]

The study of VO<sub>2</sub> phase diagram under the effective of hydrogen gas pressure

○Satoshi Hamasuna<sup>1</sup>, Takeaki Yajima<sup>1</sup> (1.Kyushu Univ.)

---

[9p-N206-10]

### Crystalline phase control of mist-CVD-derived VO<sub>2</sub> thin films by cooling rate

○Daiki Takayama<sup>1</sup>, Hironori Fujisawa<sup>1</sup>, Seiji Nakashima<sup>1</sup>, Ai I. Osaka<sup>1</sup> (1.Univ. of Hyogo)

---

[9p-N206-11]

### Current Oscillations using the Nonlinear Conducting Properties in Single-crystal VO<sub>2</sub>

○Ryota Kadowaki<sup>1</sup>, Masato Imaizumi<sup>2</sup>, Akitoshi Nakano<sup>2</sup>, Ichiro Terasaki<sup>2</sup>, Yuto Nakamura<sup>1</sup>, Hideo Kishida<sup>1</sup> (1.Dept. of Appl. Phys., Nagoya Univ., 2.Dept. of Phys., Nagoya. Univ.)

---

[9p-N206-12]

### Non-polar switching of carbon-doped zirconia (ZrO<sub>x</sub>) thin films formed by mist CVD for CeRAM

○Masamichi Azuma<sup>1,2</sup>, Tsubasa Miyamoto<sup>1</sup>, Hiroyuki Nishinaka<sup>1</sup> (1.Kyoto Inst. of Tech., 2.Symetrix Corp.)

---

[9p-N206-13]

### Comparison of local resistance changes in nickel-oxide and gallium-tin-oxide thin films

○(B)Shota Machi<sup>1</sup>, Sota Mikami<sup>1</sup>, Masamichi Azuma<sup>3</sup>, Hirofumi Yamada<sup>2</sup>, Mutsumi Kimura<sup>1</sup>, Hidenori Kawanishi<sup>1</sup>, Hiroyuki Nishinaka<sup>3</sup>, Yuji Miyado<sup>1</sup> (1.Ryukoku Univ, 2.Ctr of Ryukoku Univ, 3.Grad. School of Sci. and Tech. Kyoto Inst. of Tech)

---

[9p-N206-14]

### Thermal Conductivity and Applicability for Thermal Switches of Single-crystalline NiO epitaxial films

○Ahrong Jeong<sup>1</sup>, Daito Takeda<sup>2</sup>, Mitsuki Yoshimura<sup>3</sup>, Hiromichi Ohta<sup>1</sup> (1.RIES-Hokkaido Univ., 2.School of Eng.-Hokkaido Univ., 3.IST-Hokkaido Univ.)

---

[9p-N206-15]

### Sputtering growth of PdCoO<sub>2</sub> thin films for advanced interconnects

○Takayuki Harada<sup>1</sup>, Takuro Nagai<sup>1</sup>, Yasushi Masahiro<sup>2</sup>, Yasunori Kama<sup>2</sup> (1.NIMS, 2.Tanaka Precious Metal Technologies)

---

# van der Waals 物質 hBN 上に成長した $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 薄膜の金属絶縁体転移

## Metal-insulator transition properties of $\text{Ti}_2\text{O}_3$ films

### grown on van der Waals material hexagonal boron nitride

科学大物質理工<sup>1</sup>, 九大院総理工<sup>2</sup>

○(M1)菅野 圭太郎<sup>1</sup>, 相馬 拓人<sup>1</sup>, 深町 悟<sup>2</sup>, 吾郷 浩樹<sup>2</sup>, 大友 明<sup>1</sup>, 吉松 公平<sup>1</sup>

Science Tokyo, Dept. Chem. Sci. Eng.<sup>1</sup>, Kyushu Univ.<sup>2</sup>

○Keitaro Kanno<sup>1</sup>, Takuto Soma<sup>1</sup>, Satoru Fukamachi<sup>2</sup>,

Hiroki Ago<sup>2</sup>, Akira Ohtomo<sup>1</sup>, Kohei Yoshimatsu<sup>1</sup>

E-mail: kanno.k.d496@m.isct.ac.jp

【はじめに】 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  は 450 K 付近で温度幅の広い二次の金属絶縁体転移 (MIT) を示す。MIT 前後でコランダム型構造の対称性を保ったまま格子定数が大きく変化し、抵抗率が一桁以上変化することが知られている。一方で、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  を薄膜化すると  $c$  軸長が大きくなり、MIT 温度 ( $T_{\text{MIT}}$ ) が室温未満に低下することが知られている[1]。我々は、このふるまいが格子ミスマッチの大きな酸化物単結晶基板との界面歪みに由来するものと考え[2]、van der Waals (vdW) 物質である六方晶窒化ホウ素 (hBN) 上へ  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  薄膜の作製を試みた。

【実験】 $\text{SiO}_2$  (300 nm) /Si 上に転写した CVD 合成多層 hBN 上と  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (0001) 基板上に、パルスレーザ堆積法により厚さ 100 nm の  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  を製膜した。ラマン分光測定から薄膜の結晶相を、X 線回折 (XRD) 測定から薄膜の配向性を、抵抗率の温度依存性から薄膜の MIT 特性を評価した。

【結果と考察】ラマン分光測定から作製した薄膜がコランダム型の  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  単相であること、XRD 測定から薄膜が  $c$  軸面直配向であることを明らかにした。図 1(a) の  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  0006 反射ピークに着目すると、hBN 上に合成した  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  薄膜の方が反射ピークが高角度側に観測されており、 $c$  軸長がバルク値に近づいたことを示している。抵抗率の温度依存性[図 1(b)]では、抵抗率曲線の変曲点で定義した  $T_{\text{MIT}}$  と MIT に伴う抵抗率変化がともに  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  基板上的の値よりも大きくなった。以上の結果は、格子ミスマッチは hBN の方が大きいにも関わらず、hBN と  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  が vdW 結合的に相互作用することで界面付近の応力が減少し、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  薄膜の格子定数と電子物性がバルクに近づいたことを示唆している。

[1] K. Yoshimatsu *et al*, Sci. Rep. **10**, 22109 (2020). [2] B. Yu *et al*, Appl. Phys. Express **18**, 025502 (2025). [3] M. Uchida *et al*, Phys. Rev. Lett. **101**, 066406 (2008).

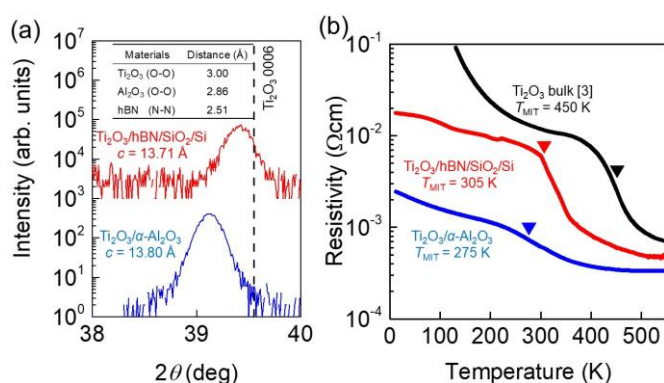


Fig. 1 (a) XRD profiles of  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  0006 reflections of the films grown on  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (0001) and hBN/SiO<sub>2</sub>/Si substrates. The dashed line indicates  $2\theta$  angle of the bulk  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  0006 reflection. The inset shows in-plane interatomic distance of each bulk material. (b) Temperature dependence of resistivity for the  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  films. The triangles indicate  $T_{\text{MIT}}$ .



# 硬 X 線光電子分光による $\lambda$ 相 $\text{Ti}_3\text{O}_5$ 薄膜の金属絶縁体転移の観測

## Observation of Metal-Insulator Transition for $\lambda$ -phase $\text{Ti}_3\text{O}_5$ Films

### using Hard X-ray Photoemission Spectroscopy

東京科学大学物質理工学院<sup>1</sup>, 高輝度光科学研究センター<sup>2</sup>, °吉松 公平<sup>1</sup>, 保井 晃<sup>2</sup>

Institute of Science Tokyo<sup>1</sup>, JASRI<sup>2</sup>, °Kohei Yoshimatsu<sup>1</sup>, Akira Yasui<sup>2</sup>

E-mail: yoshimatsu@mct.isct.ac.jp

【はじめに】  $\lambda$  相  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  は温度・光・圧力の外場刺激で相転移を示し、光記録・相変化メモリ・蓄熱材料への応用が期待されている[1]。室温準安定相のためナノ多結晶体しか合成できなかったが、我々は近年、エピタキシャル安定化を利用し高品質な  $\lambda$  相  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  薄膜の合成を実現した[2]。また電気抵抗測定から、計算予測[1]と異なり $\sim 350$  K で金属絶縁体転移 (MIT) が発現することを見出した [3]。そこで本研究では、 $\lambda$  相  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  薄膜が示す MIT についてさらなる知見を得るため、フェルミ準位近傍の電子状態が直接観測可能な硬 X 線光電子分光測定を行った。

【実験】  $\lambda$  相  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  薄膜はパルスレーザ堆積法を用いて作製した。薄膜合成条件は既報[2]を参考に、紫外レーザには Nd:YAG の 4 倍波 (波長 266 nm) を使用した。大気による表面酸化を防ぐため、薄膜表面に $\sim 10$  nm の非晶質  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を室温で堆積した。硬 X 線光電子分光測定は SPring-8 の BL09XU にて行った。7.94 keV の硬 X 線を用い、MIT をまたぐ 200 K から 400 K の間で試料温度を制御して価電子帯スペクトルおよび Ti 2*p* 内殻スペクトルを測定した。

【結果と考察】図 1(a)に 200 K (絶縁体) と 400 K (金属) で測定した  $\lambda$  相  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  薄膜の価電子帯スペクトルを示す。価電子帯は結合エネルギー14 eV から 4 eV の O 2*p* 状態と 3 eV 以下の Ti 3*d* 状態で構成され、Ti 3*d* 状態密度には明瞭な温度変化が見て取れる。そこでフェルミ準位近傍の詳細な測定を行い、Ti 3*d* 状態密度の温度変化を定量解析した[図 1(b)]。その結果、電気抵抗率が大きく変化する 330 K から 360 K の間で Ti 3*d* コヒーレント (インコヒーレント) 状態が増大 (減少) しており、MIT に伴う電子状態変化を明瞭に観測できたことを示唆している。

講演では Ti 2*p* 内殻スペクトルの温度変化や金属絶縁体転移を示す  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  との比較、密度汎関数法による電子状態計算をもとに、 $\lambda$  相  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  薄膜の MIT の起源について議論する。

[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).

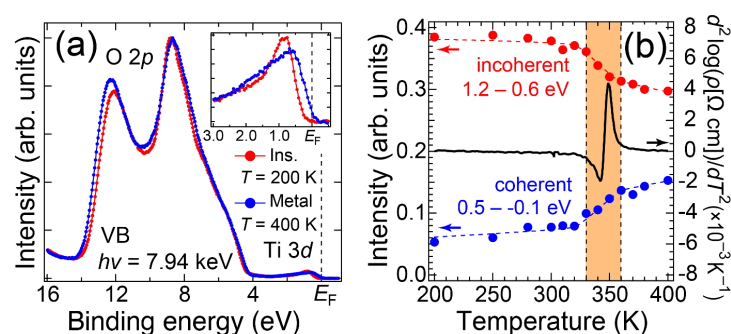


図 1. (a) 200 K と 400 K で測定した  $\lambda$  相  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  薄膜の価電子帯スペクトル。挿入図はフェルミ準位近傍の拡大図。(b) Ti 3*d* 状態密度と電気抵抗率の二回微分の温度依存性。

# Sc ドープアモルファス $\text{GaO}_x$ メモリスタの高温特性評価

## High-temperature characterization of Sc-doped amorphous $\text{GaO}_x$ memristors

阪大院基礎工 ○(M2) 小溝優希, Diao Zhuo, 藤平哲也, 酒井朗

The University of Osaka, °Yuki Komizo, Diao Zhuo, Tetsuya Tohei, Akira Sakai

E-mail: sakai@ee.es.osaka-u.ac.jp

**背景：** 近年、エッジデバイス上での AI 処理（エッジ AI）の需要が高まっている。従来のアーキテクチャではメモリと演算の分離が性能を制限するボトルネックとなるため、この課題の解決策としてメモリと演算機能を兼ね備えるメモリスタを用いる新たなエッジ AI の実装が注目されている。メモリスタは外部電圧により不揮発的に抵抗値を変化・保持できる特性を持つことから、人工ニューラルネットワークにおけるシナプス可塑性の模倣が可能である。アモルファス  $\text{GaO}_x$  (a- $\text{GaO}_x$ ) メモリスタは、酸素空孔分布の変化による安定した抵抗スイッチングを示し[1]、多値化が容易という利点がある。我々はこれまでに、a- $\text{GaO}_x$  メモリスタが 300~600 K で安定した動作を示すことを報告してきた [2]。しかし、将来的に、地熱井探索、原子力発電、航空宇宙などの産業分野における実装を実現するには、より高温での動作が求められる。そこで本研究では、酸化物として、よりバンドギャップが大きい Sc を a- $\text{GaO}_x$  にドープし、a- $\text{GaO}_x$  メモリスタの動作温度域をより高温に拡大することを試みた。種々の条件で作製したデバイスの特性評価を行った結果、Sc ドープ a- $\text{GaO}_x$  メモリスタが高温環境下でも動作可能な新たなエッジ AI 素子として有望であることが示された。

**実験方法：** 作製したメモリスタの断面模式図を Fig. 1(a)に示す。パルスレーザ蒸着法により、組成  $\text{Sc}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3 = 18:82$  の焼結体ターゲットを用い、Ar 雰囲気下において、FTO/ガラス基板上に Sc ドープ a- $\text{GaO}_x$  薄膜を成膜した。引き続き、メタルマスクを用いたマグネトロンスパッタリング法で Pt を成膜して上部電極を形成し、キャパシタ型のメモリスタデバイスを作製した。温度コントローラー付真空プローバーを用い、FTO を接地し上部 Pt 電極に電圧を印加してデバイスの各特性を測定した。

**実験結果：** Fig. 1(b)および 1 (c)は、それぞれ 300 K において電圧を 100 サイクル印加した際の電流電圧 ( $I$ - $V$ ) 特性およびコンダクタンスの累積分布関数である。負電圧印加により電流値が増加するセットプロセスが確認され、正電圧印加では電流値が減少するリセットプロセスが確認された。これは抵抗変化層中の酸素空孔がドリフト・拡散することで高抵抗層が拡大、および縮小したためと考えられる。本デバイスでは 100 サイクルの間に約 2 倍のコンダクタンス比が維持されることを確認した。Fig. 1(d)と 1(e)は、それぞれ、測定温度 300~800 K における  $I$ - $V$  特性と低抵抗および高抵抗状態におけるコンダクタンス値-温度特性を表している。Fig. 1(d)より、本デバイスは 800 K までヒステリシスループを描き、800 K でも抵抗スイッチングが生じていることが確認された。また、Fig. 1(e)より、温度上昇に伴いコンダクタンス値が増加し、抵抗比も増加する傾向を持つことが分かった。以上の結果は、Sc doped a- $\text{GaO}_x$  メモリスタが従来より高温で動作するメモリデバイスとして有望であることを示している。

**謝辞：** 本研究の一部は JSPS 科研費 JP23H01687、JP24K00926 の助成を受けた。

[1] Y. Aoki et al., Nat. Commun. **5**, 3473 (2014). [2] K. Sato *et al.*, Sci. Rep. **13**, 1261 (2023).

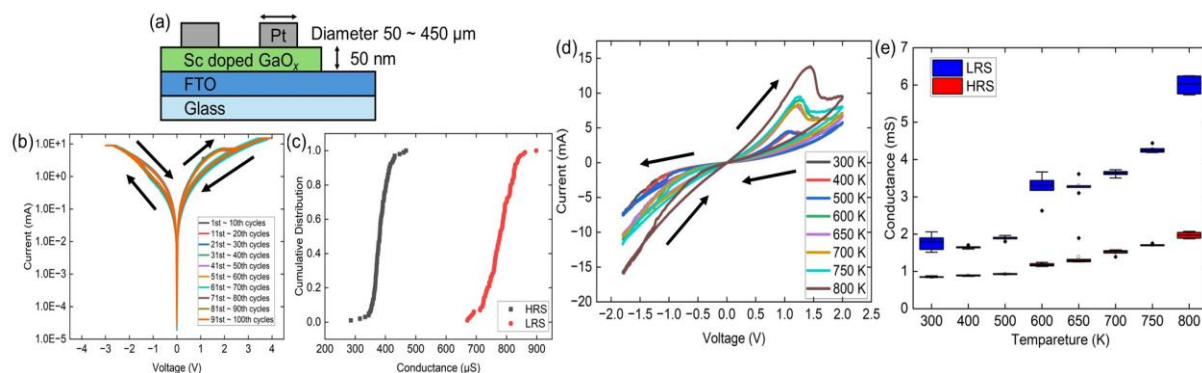


Fig. 1(a) Schematic of the device cross-section. (b)  $I$ - $V$  hysteresis curves showing 100-cycle endurance characteristics. (c) Cumulative distribution function of the endurance characteristics. In (b) and (c), the voltage was applied in the order of 0 V  $\rightarrow$  -3.0 V  $\rightarrow$  0 V  $\rightarrow$  4.0 V  $\rightarrow$  0 V, and the conductance was read at 0.1 V. (d)  $I$ - $V$  hysteresis curves measured from 300 to 800 K. The voltage was applied in the order of 0 V  $\rightarrow$  -1.8 V  $\rightarrow$  0 V  $\rightarrow$  2.0 V  $\rightarrow$  0 V. (e) Temperature-dependent conductance at 0.1 V for the low resistance state (LRS) and the high resistance state (HRS).

# アモルファス $\text{GaO}_x$ メモリスタにおける抵抗変化挙動の 半導体物理モデルによる解析

## Modeling and analysis of resistance switching dynamics in amorphous $\text{GaO}_x$ memristors based on semiconductor physics

阪大院基礎工<sup>○</sup>(M2)小倉 璃音, Diao Zhuo, 藤平 哲也, 酒井 朗

The University of Osaka, <sup>○</sup>Rion Ogura, Diao Zhuo, Tetsuya Tohei, Akira Sakai

E-mail: sakai@ee.es.osaka-u.ac.jp

**研究背景：**メモリスタは脳型コンピュータにおける人工シナプス素子の候補として注目を集めている。なかでもアモルファス  $\text{GaO}_x$  (a- $\text{GaO}_x$ ) を用いたメモリスタは多値的な抵抗状態が実現可能な Bulk 型電気伝導を示すことが報告されている<sup>[1]</sup>。酸化物材料を基盤とするメモリスタでは、素子内の酸素空孔分布変化が抵抗変化に密接に関与することから、その挙動を解明するために酸素空孔の動的シミュレーションが広く行われている。しかし、従来の Bulk 型電気伝導に基づく酸素空孔挙動モデルは、ポアソン方程式や電極-酸化物半導体界面のショットキー障壁等の半導体物性を反映しない簡略化された構成であった<sup>[1]</sup>。そこで、本研究ではこれらの特性を適切に取り入れた a- $\text{GaO}_x$  メモリスタの物理モデルを新たに構築した。これにより、酸素空孔の空間分布と電気特性の相関を定量的に評価し、抵抗変化現象のより高精度な解析を目指した。

**実験方法：**COMSOL Multiphysics ソルバーを用いて実デバイスと同等なスケールで、①酸素空孔のドリフト拡散方程式、②ポアソン方程式、③ジュール発熱の式、に加えて、Pt 上部電極と a- $\text{GaO}_x$  の接触界面におけるショットキー障壁を横切る④熱電子電流および Fowler-Nordheim (FN) トンネル電流を考慮したモデルを構築した。下部電極を接地し、上部電極に  $0\text{ V} \rightarrow +1.7\text{ V} \rightarrow 0\text{ V} \rightarrow -1.6\text{ V} \rightarrow 0\text{ V}$  の順に電圧を印加・掃引し、①～④を再帰的に解くことで、酸素空孔分布および電気特性を計算し、Pt/a- $\text{GaO}_x$ /ITO キャパシタ型メモリスタの実験結果と比較した。

**実験結果：**Fig. 1 中の黒線および赤線は、それぞれ実験およびシミュレーションによって得られた電流電圧特性である。正電圧の印加により、負性抵抗を伴いながら高抵抗状態へと遷移し、負電圧の印加では電流値が指数関数的に増加して低抵抗状態へと遷移する。シミュレーション結果は、この一連の非対称な電流電圧ヒステリシス特性をよく再現している。Fig. 2 は上部電極に  $+1.7\text{ V}$  および  $-1.6\text{ V}$  印加した際の、高抵抗状態および低抵抗状態における酸素空孔分布を示す。正電圧印加時には、正の電荷を持つ酸素空孔が下部電極側へドリフトし、上部電極界面近傍において酸素空孔が欠乏することで高抵抗状態となる。一方、負電圧印加時には、酸素空孔が上部電極側へドリフト・集積し、上部電極と a- $\text{GaO}_x$  の界面における酸素空孔濃度が増加する。これにより、当該界面を横切るトンネル電流が増大し、低抵抗状態へと遷移する。以上の結果から、a- $\text{GaO}_x$  メモリスタの抵抗変化現象には、ショットキー伝導と FN トンネル伝導機構が重要な役割を果たしていることが明らかになった。

本研究は JSPS 科研費 (JP24K00926, JP24K21620, JP23K26380, JP25K17654) の助成を受けた。

[1] Y. Aoki *et al.*, Nat. Commun. 5, 3473 (2014).

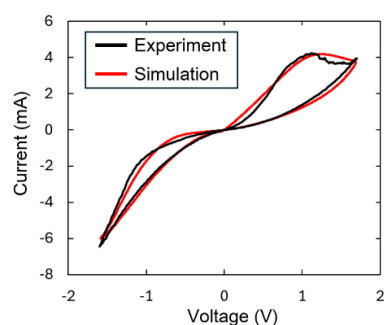


Fig. 1. Experimentally measured and simulated current-voltage characteristics.

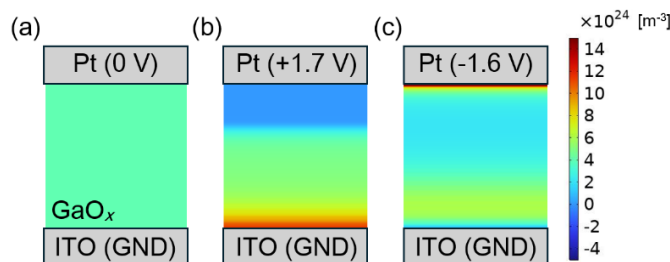


Fig. 2. Simulation results of the oxygen vacancy distribution at (a) the initial state, (b) the high resistance state under  $+1.7\text{ V}$ , and (c) the low resistance state under  $-1.6\text{ V}$ . In (b) and (c), the voltage was applied to the Pt top electrode.



Pt/Nb:SrTiO<sub>3</sub> 接合における特性制御に向けたアニールによる界面状態の調整

Interface State Modulation by Annealing for Property Control of Pt/Nb:SrTiO<sub>3</sub> Junctions

東理大先進工<sup>1,○</sup>(M2)瀬戸 大雅<sup>1</sup>, 鄭 雨萌<sup>1</sup>, 木下 健太郎<sup>1</sup>

Tokyo Univ. of Sci.<sup>1</sup>, <sup>○</sup>Taiga Seto<sup>1</sup>, Yumeng Zheng<sup>1</sup>, Kentaro Kinoshita<sup>1</sup>

E-mail : 8424521@ed.tus.ac.jp

【序論】金属/Nb:SrTiO<sub>3</sub> (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手法の確立が急がれる。本研究では金属/NSTO 接合における電気特性は界面に存在する界面準位に関係すると考え、界面処理による界面状態 (界面準位密度分布) の変化を深い界面準位を測定可能であるコンダクタンス法と浅い界面準位を測定可能である ICTS 法を用いて評価し、メモリ特性、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 μm<sup>2</sup>), 下部電極 Ti/Pt を成膜した (As-Depo) 。比較のため、基板に界面の酸素欠陥量を減らす大気アニールを400 °C, 10 分間施して同一条件で作製した素子 (Air), 酸素欠陥量を増やすためにアルゴンアニールを400 °C, 10 分間施した素子 (Ar), より酸素欠陥量の増加を生じさせるために還元雰囲気下である Ar + H<sub>2</sub> アニールを200, 400, 600 °C, 10 分間施した素子 (H<sub>2</sub>-200, H<sub>2</sub>-400, H<sub>2</sub>-600) 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、コンダクタンス法 (amp. : 0.05 V, DC-bias : 0.5 V, freq. : 10 Hz~200 kHz), ICTS 法 (Pulse height : 0.5 V, width : 1 s) によって界面状態を評価した。

【結果及び考察】Fig.1 に各素子の *I* – *V* 特性, Table 1 に0.3 Vでの抵抗比 (MW) を示す。全ての素子でメモリ動作が確認された。Air 以外の素子では 8 の字型での抵抗変化が確認されたが、Air

のみ反 8 の字型での抵抗変化が確認された。これは大気アニールによって Pt/Nb:STO 界面に予期せぬ酸化膜層が形成されたためであると考えられる[3]。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。Air 以外の素子で電流緩和が確認された。界面処理によって As-Depo から電流緩和と特性の変化が生じている。この結果は界面処理による酸素欠陥量の変化によって電流緩和特性の制御が可能であることを示唆する。Table 1 にコンダクタンス法によって求めたエネルギー準位の深さΔ*E*<sub>T1</sub>と界面準位密度 *D*, ICTS 法によって求めたエネルギー準位の深さΔ*E*<sub>T2</sub>を示す。Air 以外の素子で界面準位の存在が確認された。界面処理を施すことによって, エネルギー準位の深さΔ*E*<sub>T1</sub>, Δ*E*<sub>T2</sub>が浅くなり, 界面準位密度 *D* が増加することが確認された。この界面準位の変化は, 界面処理による界面の酸素欠陥の増加によって生じたと考えられる。界面準位密度の増加は MW の増加と一致する。この結果は界面処理によって界面の酸素欠陥を調整し, 界面準位を制御することによってメモリ性能を制御可能であることを示唆する。また, 界面準位が検出限界であった Air では, Fig. 2 より電流緩和現象が確認されなかった。そのため, 電流緩和現象は界面準位における電子の捕獲・放出で生じると考察される。

【参考文献】 [1] Z.-H. Tan *et al.*, *Sci. Rep.*, 7:713 (2017). [2] Y. Yamazaki, K. Kinoshita, *Adv. Sci.*, 2304804 (2023). [3] J. Wang *et al.*, *Journal of Materials Science*, 52 (2017).

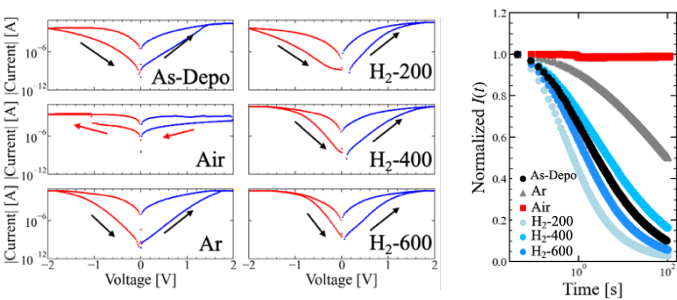


Fig. 1, 各素子の *I* – *V* 特性    Fig. 2, 各素子の電流緩和特性

| Table 1, 各素子の MW, Δ <i>E</i> <sub>T1</sub> , <i>D</i> , Δ <i>E</i> <sub>T2</sub> |      |                               |                                 |                               |
|----------------------------------------------------------------------------------|------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| Name                                                                             | MW   | Δ <i>E</i> <sub>T1</sub> [eV] | <i>D</i> [cm <sup>-2</sup> /eV] | Δ <i>E</i> <sub>T2</sub> [eV] |
| As-Depo                                                                          | 606  | 0.807                         | 6.07×10 <sup>12</sup>           | 0.102                         |
| Ar                                                                               | 8580 | 0.720                         | 8.09×10 <sup>12</sup>           | 0.0934                        |
| Air                                                                              | 31   | —                             | —                               | —                             |
| H <sub>2</sub> -200                                                              | 6130 | 0.788                         | 6.52×10 <sup>12</sup>           | 0.0923                        |
| H <sub>2</sub> -400                                                              | 6300 | 0.755                         | 1.02×10 <sup>13</sup>           | 0.0946                        |
| H <sub>2</sub> -600                                                              | 2190 | 0.730                         | 1.21×10 <sup>13</sup>           | 0.136                         |

# SrTiO<sub>3</sub> 自立膜チャネル FET の作製と動作実証

## Realisation of Field-Effect Transistor with a Freestanding SrTiO<sub>3</sub> Channel

東理大創域理工<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>

○(M2) 田中嵩祐<sup>1,2</sup>, 井上悠<sup>2</sup>, 鬼頭愛<sup>2</sup>, 田村雅史<sup>1</sup>, 井上公<sup>1,2</sup>

Tokyo Univ. of Science<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>

○Kosuke Tanaka<sup>1,2</sup>, Hisashi Inoue<sup>2</sup>, Ai Kitoh<sup>2</sup>, Masafumi Tamura<sup>1</sup>, Isao H. Inoue<sup>1,2</sup>

E-mail: 6224523@ed.tus.ac.jp

複合酸化物 SrTiO<sub>3</sub> は、生体ニューロン模倣型の超低消費電力デバイス<sup>[1]</sup>をはじめ、次世代エレクトロニクスのキーマテリアルとして注目されている。しかし、高温での結晶成長が必須であるため、CMOS プラットフォームとの直接融合は依然として大きな課題である。近年、水溶性犠牲層を用いた複合酸化物自立膜の成膜・転写技術が提案され<sup>[2]</sup>、低温で多様な基板上へ転写可能な新たなルートが開かれた。本研究では、水溶性犠牲層として Sr<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub> を用いた手法で SrTiO<sub>3</sub> 自立膜を作製することで、これまで報告例のない SrTiO<sub>3</sub> 自立膜をチャネルに用いた電界効果型トランジスタ (Freestanding STO-FET) を動作させることに成功した。

我々は、パルスレーザー堆積法 (KrF,  $\lambda = 248$  nm) を用いて SrTiO<sub>3</sub> 基板上に SrTiO<sub>3</sub> / Sr<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub> エピタキシャル二層膜を成長し、Sr<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub> を水浸漬により溶解除去した後、薄膜を Si / SiO<sub>2</sub> 基板上に転写することで、SrTiO<sub>3</sub> 自立膜を作製した。続いて、Parylene C, HfO<sub>2</sub> をゲート絶縁膜とした Freestanding STO-FET [Fig 1 (a)(b)] を作製した。

電流 - 電圧測定より、 $V_{DS} = 0.2$  V、 $V_G = 5$  V  $\sim$   $-5$  V の範囲で準静的に掃引を行うと、ゲートリーク電流が十分小さく ( $I_G < 0.1$  nA)、かつ大きなオンオフ比 ( $> 10^3$ ) が得られ、従来のバルクや薄膜の SrTiO<sub>3</sub>-FET と同様な性質を示すと同時に、チャネルが完全に基板から分離された自立構造であっても高いキャリア変調が可能であることを確認した [Fig 1 (c)]。当日は、その他の電気測定結果を踏まえ、Freestanding STO-FET の動作メカニズムと今後の展開について議論する予定である。

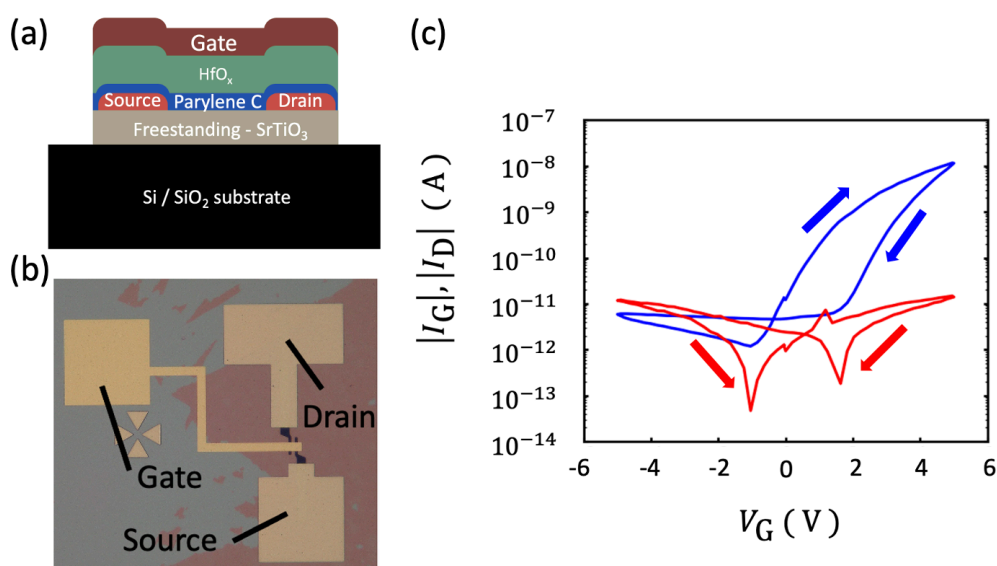


Fig. 1: (a) Schematic cross-section illustration of the freestanding SrTiO<sub>3</sub>-FET. (b) Optical micrograph of the device with a scale bar indicating 100  $\mu$ m. (c) Drain current  $I_D$  (blue) and gate leakage  $I_G$  (red) as a function of gate voltage  $V_G$  obtained by the quasi-static measurement scheme.

[1] H. Inoue *et al.*, *Adv.Mater.* **37**, 2407326 (2025).

[2] D Lu *et al.*, *Nat.Mater.* **15**, 1255-1260 (2016).



# $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{VO}_3/\text{p-Si}$ 接合における空乏層容量の電圧依存性の評価

## Investigation of the Voltage Dependence of Depletion Capacitance in $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{VO}_3/\text{p-Si}$ Junction

兵庫県立大工<sup>1</sup>, °藤谷 海斗<sup>1</sup>, (M1)岩崎 光志<sup>1</sup>, (M2)橋本 收平<sup>1</sup>,  
 (M1)高木 亮佑<sup>1</sup>, 堀田 育志<sup>1</sup>

Univ. of Hyogo<sup>1</sup>, °Kaito Fujitani<sup>1\*</sup>, Koji Iwasaki<sup>1</sup>, Shuhei Hashimoto<sup>1</sup>,

Ryosuke Takagi<sup>1</sup>, Yasushi Hotta<sup>1</sup>

E-mail: fujitani@eng.u-hyogo.ac.jp

【はじめに】強相関電子系(SCES)である遷移金属酸化物は、 $d$  軌道由来の強相関電子により電荷、スピン、軌道の自由度が複雑に相互作用する材料であり、これを Si デバイスと融合することで、SCES の電子機能(電圧による磁性/軌道の同時制御、省電力化等)を活用する集積デバイスの実現が期待できる。しかし、SCES 融合 Si デバイスの実現に重要な接合界面のキャリア輸送特性は殆ど調査されていなかった。そこで我々は、SCES である  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{VO}_3$  [LSVO(x)] を p-Si 基板に直接接合し、接合界面のキャリア輸送特性を調査してきた[1]。本発表では、空乏層容量-電圧(C-V)測定とショットキー接合の解析法から新たに明らかとなったエネルギー障壁について報告する。

【実験方法】LSVO(x)薄膜は、パルスレーザー堆積法により p-Si(100)基板上に作製した。このとき基板上的 LSVO(x)薄膜の結晶性を向上させるため、Sr 終端の  $2\times 1$  再構成表面をバッファ層として用いた。成膜条件は、基板温度  $600^\circ\text{C}$ 、酸素分圧  $10^{-6}$  Torr、レーザーフルエンス  $2.0\text{ J/cm}^2$  とした。C-V 特性は、試料の裏表にオーミック電極(LSVO(x)側:Al, p-Si 側:Au)を真空蒸着により形成し、LCR メーター(Keysight E4980)を用いて測定した(LSVO(x)側:正極, p-Si 側:負極)。得られた測定結果は、ショットキー接合の解析法である  $1/C^2$ -V プロットを用いて評価した。

【実験結果】作製した LSVO(x)/p-Si 接合は、基本的にショットキー接合となることが分かっている[1]。Fig. 1(a)には、LSVO(0.1)/p-Si 接合における逆方向バイアス下での C-V 特性を示す。測定結果より、電圧の増加に伴い電気容量が減少しており、こ

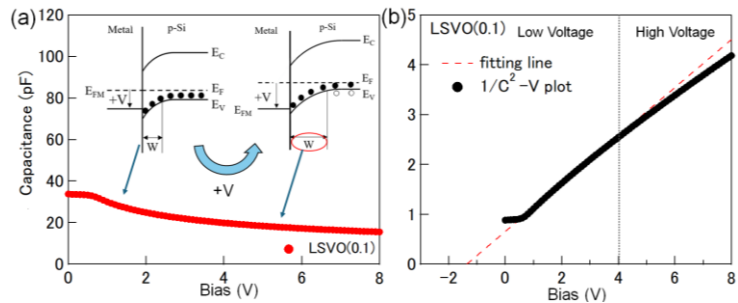


Fig. 1 (a) C-V characteristics and (b)  $1/C^2$ -V plot of LSVO(x)/p-Si(100) junction samples at 1 MHz.

れは Si 側の空乏層が拡大していることを示している。またこの挙動は、図 1 の挿入図に示す典型的なショットキー接合のバンド図で理解できる。Fig. 1(b)には、Fig. 1(a)の C-V 曲線を  $1/C^2$ -V プロットした結果を示す。このとき、1~4 V の範囲で最小二乗法による近似(赤破線)を行った。この電圧範囲では、 $1/C^2$  の値が電圧とともに線形的に増加しており、Si 側の空乏層の単調な拡大が示唆される。一方、4V 以上の領域では、近似直線からのずれが観測されており、これは空乏層の拡大が抑制されることを示している。この原因として MOS 界面のような反転層の形成が考えられ、Si から LSVO(x)への少数キャリア注入に対する障壁が界面に生じていることが示唆される。

【参考文献】 [1] Y. Hotta, et al., Appl. Phys. Lett. 120, 232106 (2022)

## $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{VO}_3/\text{n-Si}$ 接合の作製と電流-電圧特性の評価

### Fabrication and Current-Voltage Characterization of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{VO}_3/\text{n-Si}$ Junctions

兵庫県立大工<sup>1</sup>, <sup>○</sup>(M1) 岩崎 光志<sup>1</sup>, (M1) 高木 亮佑<sup>1</sup>, (M2) 橋本 収平<sup>1</sup>,  
藤谷 海斗<sup>1</sup>, 堀田 育志<sup>1</sup>

Univ. of Hyogo<sup>1</sup>, <sup>○</sup>Koji Iwasaki<sup>1\*</sup>, Ryosuke Takagi<sup>1</sup>, Shuhei Hashimoto<sup>1</sup>,

Kaito Fujitani<sup>1</sup>, Yasushi Hotta<sup>1</sup>

E-mail: er25s002@guh.u-hyogo.ac.jp

#### 【はじめに】

シリコン(Si)半導体デバイスは、微細化による物理的限界に伴い、今までとは異なる手法での多機能/高性能化が求められる。有力な手法の一つが豊かな電子物性を持つ強相関電子系(SCES)材料を Si に直接接合することである[1]。しかし SCES/Si 融合デバイスの実現に重要な接合界面のキャリア輸送特性は殆ど調査されていなかった。我々は、これまでに SCES である  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{VO}_3$  [LSVO(x)] と p 型 Si(p-Si) 基板の接合について、下部 Hubbard バンドと Si の価電子帯のホール輸送を調査してきた[1]。本発表では、LSVO(x) と n 型 Si(n-Si) 基板の接合について、上部 Hubbard バンドと Si の伝導体の伝導電子輸送について、電流-電圧(J-V)測定結果を基に報告する。

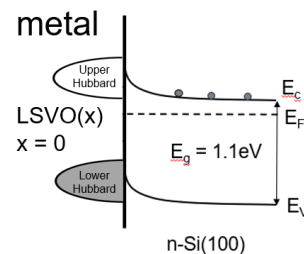


Fig. 1 : Schematic of the direct junction between LSVO and n-type Si

#### 【実験方法】

LSVO(x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 1)は、パルスレーザー堆積(PLD)法を用いて、n-Si(100)基板上に形成した。LSVO の結晶性を向上させるため、Si 基板には Sr 終端 2×1 再構成表面処理を行っている。成膜条件は、基板温度 600 °C、酸素分圧  $10 \times 10^{-6}$  Torr、レーザーフルエンス 2.0 J/cm<sup>2</sup>、膜厚を 40 nm とした。得られた試料は、裏表にオーミック(Al)電極を形成し、ソースメータ(Keithley 6157B)を用いて室温で試料接合方向 J-V 特性を測定した。

#### 【実験結果】

Fig. 2 は、LSVO(x)/n-Si(100)試料の J-V 測定の結果を示す。また Fig. 2 の挿入図は、このときの測定回路図を示す。J-V 測定の結果、試料は全般的にショットキー接合のような整流特性を示した。また、Sr 組成量の増加につれ順方向電圧の立ち上がり電圧が低電圧側にシフトしていることから、LSVO(x)がモット絶縁体から金属的に変化するにつれ界面のショットキー障壁が減少していると考えられる。以上の結果は我々が以前に報告した LSVO(x)/p-Si 接合の J-V 特性の結果[2]と類似しており、同様の機構が存在することが示唆された。

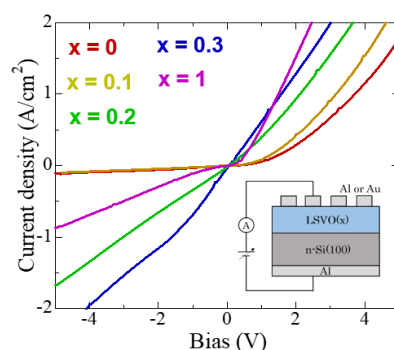


Fig. 2 : Forward current-voltage characteristics of the LSVO/n-type Si junction

#### 【参考文献】

- [1] M. D. McDaniel, et.al., Appl. Phys. Rev., 2, 4(2015)
- [2] Y. Hotta, et. al, Appl. Phys. Latt., 120, 232106 (2022)

## 水素ガス圧に対する $\text{VO}_2$ 相変化の研究

### Study on $\text{VO}_2$ phase transition under varying hydrogen gas pressure

九大シス情<sup>1</sup>, <sup>○</sup>(D2) 濱砂 智<sup>1</sup>, 矢嶋 越彬<sup>1</sup>

Kyushu Univ.<sup>1</sup>, <sup>○</sup>Satoshi Hamasuna<sup>1</sup>, Takeaki Yajima<sup>2</sup>

E-mail: hamasuna@con.ed.kyushu-u.ac.jp

強相関電子材料へのプロトン( $\text{H}^+$ )ドーピングはその特性を大きく変化させることからここ十数年大きな着目を集めている. その中でも金属絶縁体転移を示す二酸化バナジウム( $\text{VO}_2$ )には  $\text{H}^+$  を可逆的にドーピングすることが可能であり, 電気抵抗を 5 桁も劇的に増加させる[1]. この特性から,  $\text{VO}_2$  ヘテロ構造におけるプロトン機能のデバイス応用が期待されている.  $\text{H}_x\text{VO}_2$  中の  $\text{H}^+$  の熱拡散やドーピングに伴う物性変化は多数調査されている一方[2, 3], 基本的な熱力学的パラメータである水素分圧に対して  $\text{H}_x\text{VO}_2$  の相図は作成されていない. そこで本研究では, 水素触媒効果を有する Pt をゲート電極とする三端子デバイスを作成し, 水素ガスの圧力を制御することで  $\text{H}_x\text{VO}_2$  の水素分圧依存性の検討をおこなった.

実験では  $\text{TiO}_2(001)$  基板上に 10 nm 厚の  $\text{VO}_2$  薄膜をエピタキシャル成長させ, フォトリソグラフィにより,  $25\ \mu\text{m}$  ( $W$ ) $\times 50\ \mu\text{m}$  ( $L$ ) の  $\text{VO}_2$  チャネルを作成した. その上に  $\text{TiO}_2$  薄膜を 30 nm エピタキシャル成長させ, 幅  $25\ \mu\text{m}$  の Pt 電極をゲート端子とする三端子デバイスを作製した(Fig. 1a, b). 作製したデバイスを 3% 水素ガスに暴露した結果, ヘテロ構造中の上部  $\text{TiO}_2$  が金属化し,  $\text{VO}_2$  との界面でショットキー接合が形成されることが確認された(Fig. 1c). ゲート電流( $I_G$ )の影響を排除するため,  $\text{VO}_2$  チャネルに印加する電圧( $V_D$ )を 0.1 V, ゲート電圧( $V_G$ )を 0 V と固定し, ソース電流( $I_S$ )を評価した(Fig. 1c). ステージ温度 400 K 付近の測定環境で 3% 水素ガスを導入後の  $\text{VO}_2$  チャネルの電気伝導度の時間変化が飽和に達するまで測定を行った結果,  $\text{VO}_2$  チャネルへの  $\text{H}^+$  導入によって, 金属状態の  $\text{VO}_2$  が絶縁化し,  $I_S$  が減少することがわかった. そして水素分圧の上昇によって  $I_S$  の飽和値は減少し,  $\text{VO}_2$  が絶縁化していく様子が観察された(Fig. 1d). 本結果を基に, 水素分圧に対する相図を作製することで,  $\text{VO}_2$  ヘテロ界面を用いた高度なプロトン素子の設計が可能になると思われる.

[1] H. Yoon, M. Choi, T.W. Lim *et al.*, *Nature Mater* **15**, 1113–1119 (2016). [2] K. Muraoka, T. Kanki, *Sci Rep* **9**, 20093 (2019). [3] S. Fuji, Y. Isoda, X. Lingling *et al.*, *2025 Appl. Phys. Express* **18** 045501

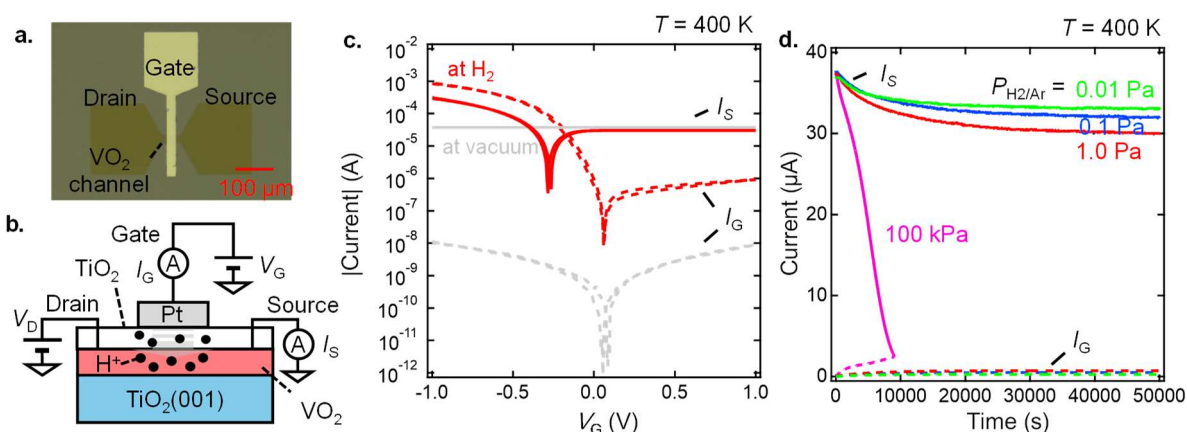


Fig. 1a, The optical scope image of the three-terminal device. b, The cross-section schematic of the three-terminal device and measurement setup. c, Comparison of transfer characteristics before (gray) and after (red) inducing  $\text{H}^+$  in the  $\text{VO}_2$  channel of the three-terminal device measured at fixed  $V_D = 0.1$  V. Solid lines are the source current, and dashed lines are gate current. d, The dependence of proton doping on hydrogen gas pressure in the three-terminal device was measured at fixed  $V_D = 0.1$  V and  $V_G = 0$  V.

# ミスト CVD 法により作製した VO<sub>2</sub> 薄膜の冷却速度による結晶相制御

## Crystalline phase control of mist-CVD-derived VO<sub>2</sub> thin films by cooling rate

兵庫県立大学<sup>1</sup> ○(M2) 高山 大輝<sup>1</sup>, 藤沢 浩訓<sup>1</sup>, 中嶋 誠二<sup>1</sup>, 大坂 藍<sup>1</sup>

University of Hyogo<sup>1</sup> ○Daiki Takayama<sup>1</sup>, Hironori Fujisawa<sup>1</sup>, Seiji Nakashima<sup>1</sup>, and Ai I. Osaka<sup>1</sup>

E-mail: ei24f011@guh.u-hyogo.ac.jp

【序論】二酸化バナジウム(VO<sub>2</sub>)は、金属絶縁体相転移(MIT)によって電氣的・光学的性質が劇的に変化する魅力的な材料である<sup>1)</sup>。その物性は薄膜の微細構造に大きく影響され、熱酸化プロセスにおける冷却速度は薄膜の微細構造を制御できることが報告されている<sup>2)</sup>。本研究では、ミスト CVD 法における成膜後の冷却速度による VO<sub>2</sub> 薄膜の結晶相と微細構造の制御を検討した。

【実験方法】基板に c 面 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板を用いて、基板温度 650°C で VO<sub>2</sub> 薄膜を作製した。キャリアガスには窒素、前駆体溶液には C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>V 水溶液(0.03 mol/L)を使用した。成膜後は窒素ガスを流したまま、ヒーター温度を調整することで冷却速度を 1.5~15 °C/min の範囲で制御した。VO<sub>2</sub> 薄膜の表面構造は SEM で、結晶配向性は X 線回折(XRD)で観察した。

【結果と考察】Fig. 1 に VO<sub>2</sub> 薄膜表面の SEM 像を示す。冷却速度 5.0°C/min ではファセット成長した粒径約 100nm の微結晶が密集した構造であった。冷却速度 1.7°C/min では、ファセット成長した微結晶は減少した。冷却速度を

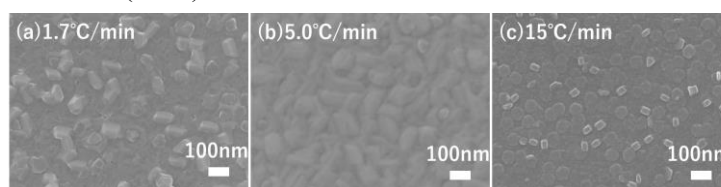


Fig. 1 SEM images of VO<sub>2</sub> thin films with cooling rates of (a) 1.7, (b) 5.0 and (c) 15 °C/min.

15°C/min まで上げると、表面が平らな微結晶(粒径 50nm)と長方形の結晶が混在して観察された。Fig. 2 にこれらの XRD パターンを示す。冷却速度 1.7 及び 5.0 °C/min では、 $2\theta = 40^\circ$  付近に VO<sub>2</sub>(020)ピークが観察された。一方、冷却速度 15°C/min では、VO<sub>2</sub>(020)ピークは観察されず、 $39^\circ$  付近に V<sub>4</sub>O<sub>7</sub>(2-2-2)のピークが観察された。このことから、SEM で観察された長方形結晶は V<sub>4</sub>O<sub>7</sub> と考えられる。これらの結果は、ミスト CVD 法では成膜後の冷却中における酸化反応を冷却速度で制御できることを示唆している。

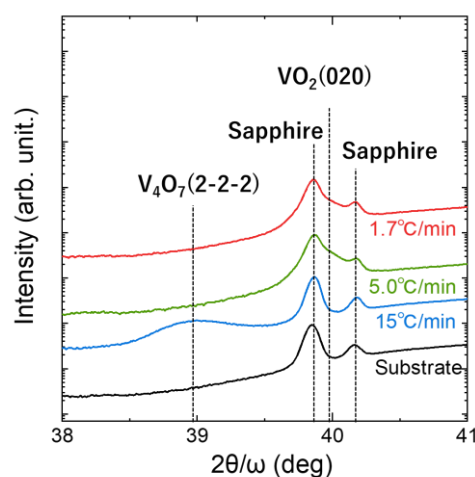


Fig. 2 XRD  $2\theta/\omega$  patterns of VO<sub>2</sub> films with cooling rate of 1.7 to 15 °C/min.

また、冷却速度 1.7 及び 5.0°C/min の VO<sub>2</sub> 薄膜は 3 桁の抵抗変化を伴う MIT を示したのに対し、15°C/min では明確な抵抗変化を示さなかった。以上の結果より、ミスト CVD 法では冷却速度によって結晶相を制御可能であるといえる。

【参考文献】1) F. J. Morin, *Phys Rev Lett*, **3**, 34 (1959).

2) Ba, Cheikhou O. F. Ba, et al, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **34**, 031505 (2016).

## VO<sub>2</sub>単結晶における非線形伝導特性を利用した電流発振

### Current Oscillations using the Nonlinear Conducting Properties in Single-crystal VO<sub>2</sub>

名大院工<sup>1</sup>, 名大院理<sup>2</sup> <sup>○</sup>門脇 亮汰<sup>1</sup>, 今和泉 晶仁<sup>2</sup>, 中埜 彰俊<sup>2</sup>, 寺崎 一郎<sup>2</sup>, 中村 優斗<sup>1</sup>,  
岸田 英夫<sup>1</sup>

Dept. of Appl. Phys., Nagoya Univ.<sup>1</sup>, Dept. of Phys., Nagoya Univ.<sup>2</sup>,

<sup>○</sup>Ryota Kadowaki<sup>1</sup>, Masato Imaizumi<sup>2</sup>, Akitoshi Nakano<sup>2</sup>, Ichiro Terasaki<sup>2</sup>,

Yuto Nakamura<sup>1</sup>, Hideo Kishida<sup>1</sup>

E-mail: kadowaki.ryota.w0@s.mail.nagoya-u.ac.jp

VO<sub>2</sub>は通電に伴い抵抗率が急激に変化することで顕著な非線形伝導特性を示す[1]。この相転移により、高抵抗状態と低抵抗状態の間で電流スイッチングが生じ、電流発振現象が観測されている[2]。同様に負性微分抵抗特性を示すハロゲン架橋ニッケル錯体や有機電荷移動錯体 K-TCNQ においては、外部回路を導入することで室温において電流発振の制御が実現されている[3,4]。さらにレーザー照射による発振の制御や、レーザー強度の変化による発振周期の制御も提案されている[5]。これは、生物の視覚系において光受容器が光刺激を電氣的パルスへと変換し、明暗をパルス周期で識別するメカニズムに類似している。この K-TCNQ における発振周期は長く、応用の観点からはより高速の電流発振が望まれる。一方で、VO<sub>2</sub>は K-TCNQ に比べて高い電気伝導率および熱伝導率を有することから、より高速な発振の実現が期待できる。そこで本研究では、単結晶 VO<sub>2</sub>を用いた電流発振デバイスを構築し、発振周期の短縮およびレーザー照射による発振制御の実現を目指した。

本研究では、断面積約 200 μm × 200 μm の針状単結晶 VO<sub>2</sub>を用いた。結晶表面にカーボンペーストで電極(間隔約 50 μm)を作製した。室温における VO<sub>2</sub>の電流スイープ測定により、負性微分抵抗が見られた。高抵抗状態と低抵抗状態の間で約 1 桁の抵抗率変化が観測された。作製したデバイスに、抵抗およびコンデンサから構成される外部回路を接続し、VO<sub>2</sub>の非線形伝導特性と外部回路のパラメータに基づく発振条件を満たすことで、室温で電流発振が観測され、発振周期の低減を実現した。さらに、633 nm の He-Ne レーザーを VO<sub>2</sub>電極間に照射することで伝導特性が変化し、より低い印加電圧で高抵抗状態－低抵抗状態間の転移が誘起されることを確認した。この結果、レーザー照射により発振条件を変調し、照射の有無に応じた発振の ON/OFF の切り替えが可能となった。加えて、照射強度を低下させることで発振周期が増加する傾向が観測され、レーザー強度による発振周期の制御が可能であることが示された。

[1] R. G. Cope and A. W. Penn, J. Phys. D: Appl. Phys. **1**, 161 (1968).

[2] Y. Taketa et al., Appl. Phys. Lett. **27**, 212 (1975).

[3] H. Kishida et al., J. Appl. Phys. **106**, 06106 (2009).

[4] H. Kishida et al., Appl. Phys. Express **4**, 031601 (2011).

[5] 特開 2018-174239.



# ミスト CVD 法による炭素ドーブしたジルコニア ( $\text{ZrO}_x$ ) 薄膜の CeRAM 向け非極性スイッチング特性

## Non-polar switching of carbon-doped zirconia ( $\text{ZrO}_x$ ) thin films formed by mist CVD for CeRAM

京都工芸繊維大学<sup>1</sup>, Symetrix<sup>2</sup>, <sup>○</sup>(D3)吾妻 正道<sup>1,2</sup>, (M2)宮本 翼<sup>1</sup>, 西中 浩之<sup>1</sup>

Kyoto Institute of Technology<sup>1</sup>, Symetrix Corporation<sup>2</sup>, <sup>○</sup>Masamichi Azuma<sup>1,2</sup>, Tsubasa Miyamoto<sup>1</sup>,  
Hiroyuki Nishinaka<sup>1</sup>

E-mail: [d2822001@edu.kit.ac.jp](mailto:d2822001@edu.kit.ac.jp)

### 1. はじめに

酸化ニッケルなど一部の遷移金属酸化物薄膜に炭素をドーブすると電圧印加によりモット転移によるとされる金属-絶縁体の非極性スイッチング現象が発現する。この現象は電子の状態密度の変化に起因することから高速、低消費電力の強相関電子ランダムアクセスメモリ (CeRAM) として提案されている[1]。

我々は大気圧下で成膜が可能なミスト CVD 法で炭素をドーブした二酸化ハフニウム薄膜および、ハフニア/ジルコニア (HZO) 薄膜を作製し、非極性スイッチングの動作を確認した[2-3]。本研究では、炭素をドーブしたジルコニア ( $\text{ZrO}_x$ ) 薄膜で初めて金属-絶縁体の非極性スイッチング動作を確認したので報告する。

### 2. 実験

試料は Pt / Ti の電極をイオンビーム蒸着で  $\text{SiO}_2$  / 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  $\text{ZrO}_x$  薄膜を最大温度 430°C の低温プロセスで成膜した。 $\text{ZrO}_x$  膜は 20 nm 厚で、AFM 観察による表面の RMS 粗さは 0.8 nm と平坦である。また CVD の原料は Zirconium (IV) acetylacetonate で溶媒は Methanol を用いている。上部電極は Pt (100 nm) をスパッタで形成した。なお  $\text{SiO}_2$  をスペーサとして直径 16  $\mu\text{m}$  の素子を形成している。断面の構造を図(a)に示す。

### 3. 結果と考察

Pt/Ti 上の炭素ドーブした  $\text{ZrO}_x$  薄膜は、XRD データによると特定の結晶のピークは見られず微結晶またはアモルファスと考えられる。図(b)は室温での I-V 特性であり、1<sup>st</sup> の I-V 特性はフォーミング無しでの初期特性 (born-on) で低抵抗の金属状態である。そして印加電圧を 0.7 V 付近に上げると電流値が急激に減少して高抵抗の絶縁体状態となる Reset 動作が観察される。次に 2<sup>nd</sup> として 0V より印加電圧を上げると 1.7 V 付近で電流が急激に増加して低抵抗の金属状態となる Set 動作が起きる。Set 動作

は電流値を制限しているため図からは読み取りにくい、金属状態が保持される。更に 3<sup>rd</sup>、4<sup>th</sup> の負電圧側での特性も同様の Reset 動作、Set 動作が観察され、非極性のスイッチング現象が確認された。図(c)(d)は室温および 200°C の高温での I-V 特性で温度依存性がほぼない事を示している。

本研究では炭素をドーブした  $\text{ZrO}_x$  薄膜を作製し、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確認した。CeRAM 向け材料の選択肢として期待される。

[謝辞] 多くの助言を頂いたコロラド大学荣誉教授の 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] M. Azuma, et al., Extended Abstracts of SSDM 2024, pp667-668
- [3] M. Azuma, et al., 第 72 回応用物理学会春季学術講演会 [17p-K501-1] (2025)

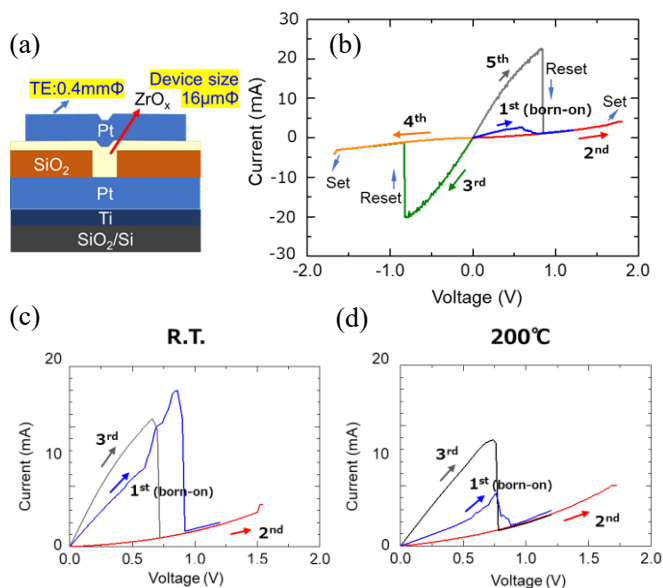


Fig. 炭素ドーブした  $\text{ZrO}_x$  薄膜試料の断面構造 (a)、および非極性スイッチング特性 (b) と温度依存性 (c) (d)

## 酸化ニッケルおよび酸化ガリウムスズ薄膜の局所抵抗変化比較

### Comparison of local resistance changes in nickel-oxide and gallium-tin-oxide thin films

龍谷大 先端理工<sup>1</sup>, 龍谷大 科技研<sup>2</sup>, 京都工繊大 院工芸<sup>3</sup>

○町将太<sup>1</sup>, 三上創太, 吾妻正道<sup>3</sup>, 山田啓文<sup>2</sup>, 木村睦<sup>1</sup>, 河西秀典<sup>2</sup>, 西中浩之<sup>3</sup>, 宮戸祐治<sup>1</sup>

Fac. of Advanced Sci. & Tech., Ryukoku Univ.<sup>1</sup>, Joint Res. Ctr. of Sci. & Tech. Ryukoku Univ.<sup>2</sup>,

Grad. School of Sci. and Tech. Kyoto Inst. of Tech.

○Shota Machi<sup>1</sup>, Sota Mikami<sup>1</sup>, Masamichi Azuma<sup>3</sup>, Hirofumi Yamada<sup>2</sup>, Mutsumi Kimura<sup>1</sup>,

Hiddenori Kawanishi<sup>1</sup>, Hiroyuki Nishinaka<sup>3</sup>, Yuji Miyato<sup>1</sup>

E-mail: y220318@mail.ryukoku.ac.jp

近年、抵抗変化メモリは、不揮発性を備えた次世代メモリの有望な候補として注目されている。薄膜材料を金属電極で挟んだ単純な構造で構成されており、電極間に印加する電圧の大きさによって材料の抵抗の大きさが変化することを利用するメモリである。多くの金属酸化物で抵抗変化現象が確認されているが、抵抗変化機構の詳細がわかっていない材料も多い。われわれのグループでは、動作機構が異なると予想されている材料として、酸化ニッケル(NiO)と酸化ガリウムスズ(GTO)に注目している。本研究では、導電性原子間力顕微鏡(c-AFM)を用いて両材料の表面抵抗の変化をその場観察することで、局所電極界面での挙動の違いを明らかにすることを目的とした。

カーボンがドーパされた NiO では、フェルミエネルギー近傍の状態密度変調による Mott 転移が、また GTO では、酸素空孔が移動することによる導電性フィラメントの形成が、抵抗変化のモデルとされる。本研究では、高抵抗状態(HRS)、および低抵抗状態(LRS)の表面抵抗分布の違いを c-AFM によって可視化した。具体的な手順としては、AFM 撮像時に、試料に対して、抵抗変化が起きる閾値以上の電圧( $V_{\text{write}}$ )を印加しながら走査することにより、撮像エリアに抵抗変化を生じた。その後、走査範囲を少し広げ、c-AFM によって閾値以下の電圧( $V_{\text{read}}$ )を印加する条件で電流像を得た。その結果の 1 例を Fig. 1 に示す。同図(a)が NiO の結果であり、 $V_{\text{write}}$  走査領域(黒色の四角領域)が一様なコントラストで HRS 状態に遷移したことが分かる。これに対して、同図(b)は  $V_{\text{write}}$  走査領域において全体が暗く変化し、大半が HRS 状態になっていることをしめしているが、一方で、スポット的に電流が流れる箇所が多数残っていることが確認できる。また、各試料の HRS および LRS 領域内の点において、局所 I-V 特性を測定した。NiO よりも GTO の方が抵抗変化幅が大きい結果が得られたが、繰り返し耐性は NiO の方が良好な傾向があった。これらの結果は、両材料の抵抗変化の起源の違いによるものと考えられる。

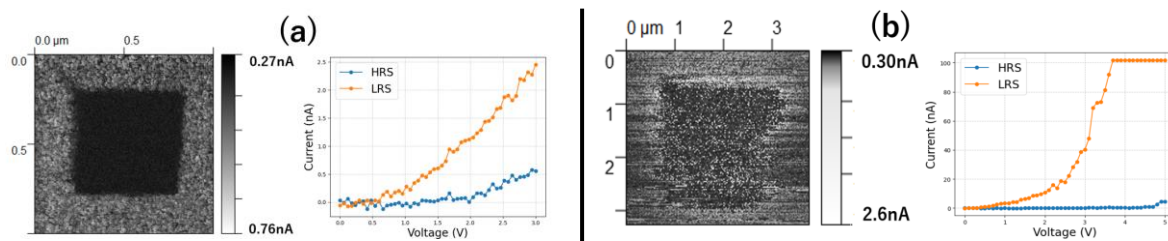


Fig. 1 Comparison of current images and I-V curves obtained by c-AFM on NiO (a) and GTO (b) thin-films, which were fabricated by the mist-CVD method and the RF-sputtering method, respectively. The current images were taken at  $V_{\text{read}}$  of 1 V (a) and 2 V (b) after applying  $V_{\text{write}}$  of -3 V (a) and 5 V (b), respectively. Each I-V curve corresponds to the point measurement results taken on each HRS and LRS region.

謝辞：本研究の一部は、JST CRONOS JPMJCS24K5 の支援を受けました。

# 単結晶 NiO エピタキシャル薄膜の熱伝導率と熱スイッチ応用の可能性

## Thermal Conductivity and Applicability for Thermal Switches of

### Single-crystalline NiO epitaxial films

北大電子研<sup>1</sup>, 北大工学部<sup>2</sup>, 北大院情報<sup>3</sup> ○ジョンアロン<sup>1</sup>, (B) 竹田大翔<sup>2</sup>, (D1) 吉村充生<sup>3</sup>,

太田裕道<sup>1</sup> / RIES-Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, School of Eng.-Hokkaido Univ.<sup>2</sup>, IST-Hokkaido Univ.<sup>3</sup>

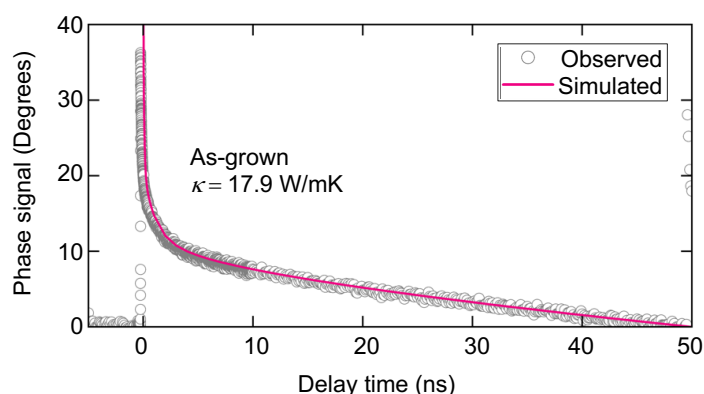
○Ahrong Jeong<sup>1</sup>, Daito Takeda<sup>2</sup>, Mitsuki Yoshimura<sup>3</sup>, and Hiromichi Ohta<sup>1</sup>

E-mail: ahrong.jeong@es.hokudai.ac.jp

**背景** 近年、熱流を電氣的に ON/OFF 切替える「熱スイッチ」が注目されている。我々は、酸化物イオン伝導性固体電解質である YSZ 単結晶を基板として、 $\text{SrCoO}_x$ <sup>[1]</sup>、 $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ <sup>[2]</sup>、 $\text{CeO}_{2-\delta}$  薄膜<sup>[3]</sup>を活性層とする全固体熱スイッチを報告した。本研究では、活性層として単結晶 NiO 薄膜に着目した。NiO は単純な岩塩型結晶構造をとり、バルクの熱伝導率が大きいことが知られ(30–14 W/mK)、YSZ 単結晶基板上に単結晶エピタキシャル成長可能である<sup>[4]</sup>。その結果、単結晶 NiO 薄膜は約 18 W/mK の高熱伝導率を示すことが分かった。しかし、可逆的な電気化学還元は難しいことも分かった。

**実験** 既報(固相エピタキシャル成長法)<sup>[4]</sup>に従い、単結晶 NiO 薄膜を作製した。まず、(111) YSZ 単結晶基板上に室温下で膜厚 70 nm の NiO 薄膜を PLD 法によりヘテロエピタキシャル成長させ、電気炉内で空気中、1350°C で加熱することで単結晶 NiO 薄膜を作製した。薄膜の熱伝導率は、時間領域サーモリフレクタンス(TDTR)法により計測した。

**結果** 作製した NiO 薄膜は、原子レベルで平坦なテラスと原子層ステップのみからなる超平坦表面を持ち、高分解能 XRD の結果から (111)[110] NiO  $\parallel$  (111)[110] YSZ のエピタキシャル関係で成長した単結晶薄膜であることが分かった。NiO 薄膜表面に Pt 薄膜トランスデューサーを成膜し、熱伝導率を計測したところ、約 18 W/mK であることが分かった(図)。基板裏面にも Pt 薄膜を成膜し、熱スイッチ構造とした後、空気中、280°C で通電して還元したところ、熱伝導率は 5.3 W/mK まで低下したが、可逆性はなかった。還元により岩塩型構造が崩壊し、不可逆的になってしまったと考えられる。NiO は熱スイッチの活性層には不向きであると言える。



**Figure** | TDTR decay curve of the single-crystalline NiO epitaxial film (70 nm in thickness) at room temperature.

**参考文献** [1] Q. Yang, H. Ohta *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* 33, 2214939 (2023), [2] Z. Bian, **A. Jeong**, H. Ohta *et al.*, *Adv. Sci.* 11, 2401331 (2024), [3] **A. Jeong**, M. Yoshimura, H. Ohta *et al.*, *Science Adv.* 11, eads6137 (2025). [4] H. Ohta *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 83, 1029 (2003).

## 次世代微細配線に向けた PdCoO<sub>2</sub> のスパッタ成長

### Sputtering growth of PdCoO<sub>2</sub> thin films for advanced interconnects

NIMS<sup>1</sup>, 田中貴金属工業<sup>2</sup> ○原田 尚之<sup>1</sup>, 長井 拓郎<sup>1</sup>, 政広 泰<sup>2</sup>, 蒲 保典<sup>2</sup>

NIMS<sup>1</sup>, TANAKA Precious Metal Technologies<sup>2</sup>

○Takayuki Harada<sup>1</sup>, Takuro Nagai<sup>1</sup>, Yasushi Masahiro<sup>2</sup>, Yasunori Kama<sup>2</sup>

E-mail: HARADA.Takayuki@nims.go.jp

【緒言】ロジック回路の微細化に伴い、デバイス直上の配線幅は 10 nm に近づいている。このような極めて微細な線幅では、従来の Cu 配線の抵抗は著しく増大する。これは、Cu が高抵抗の拡散バリア層およびライナー層を必要とし、それらが配線体積に占める割合が無視できなくなるためである。この課題を解決するために、バリア層やライナー層を必要とせず、かつ Cu より優れたスケール特性を有する代替金属の開発が求められている [1]。

【実験】本研究では、新たな配線材料候補として、面内方向に高い導電性を示す PdCoO<sub>2</sub> に着目した (図 1(a))。2 種類の方法で作製した PdCo 合金をターゲットとし、反応性スパッタリング法により c 面サファイア基板上に PdCoO<sub>2</sub> 薄膜を作製した。

【結果】均質な PdCo 合金ターゲットを用いることで、不純物相の生成を抑えた高品質な PdCoO<sub>2</sub> 薄膜が得られた [2]。図 1(b)に示すように、膜厚 14 nm 以上では、作製した PdCoO<sub>2</sub> 薄膜は様々なエピタキシャル金属薄膜よりも低い電気抵抗率を示した。一方、膜厚の減少に伴う抵抗率の増加は、フェルミ面の異方性を考慮した理論予測 (赤線) を上回った。これは双晶境界やステップエッジに由来する基板界面近傍の欠陥の影響と考えられる。

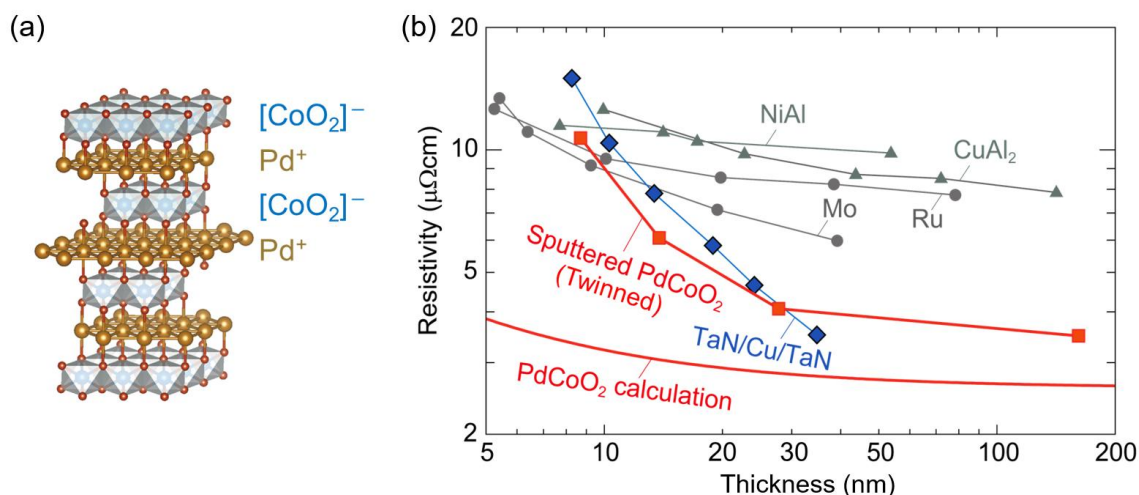


図 1 (a) PdCoO<sub>2</sub> の結晶構造. (b) 本研究で作製した PdCoO<sub>2</sub> 薄膜の電気抵抗率の膜厚依存性 (赤四角) と様々な金属の比較 [2]. 従来の銅配線構造: TaN/Cu/TaN (青菱形) [1]. エピタキシャル金属: Mo, Ru [3]. NiAl [4], CuAl<sub>2</sub> [5]. 赤線は Fuchs-Sondheimer-Mayadas-Shatzkes モデルによる計算値。

引用文献 [1] J. P. Soulié *et al.*, J. Appl. Phys. **136**, 171101 (2024). [2] T. Harada *et al.*, Appl. Phys. Lett. **126**, 221902 (2025). [3] D. Gall, JAP **127**, 050901 (2020). [4] J. P. Soulié *et al.*, IITC/MAM 2023. [5] M. Zhang and D. Gall, IEEE Trans. Electron Devices **69**, 5110 (2022).

**[10a-N206-1~10] 6.3 Oxide electronics**

[10a-N206-1]

Effects of O<sub>2</sub> annealing on Ruddlesden-Popper-type Sr<sub>4</sub>Cr<sub>3</sub>O<sub>10-δ</sub> epitaxial thin films

○(M2)Shunsuke Miyaji<sup>1</sup>, Daichi Oka<sup>1</sup>, Yasushi Hirose<sup>1</sup> (1.Tokyo Metropolitan Univ.)

---

[10a-N206-2]

Effects of Yb doping on physical properties of EuO thin films

○(M1)Ayumu Kikuchi<sup>1</sup>, Kenichi Kaminaga<sup>1</sup>, Shingo Maruyama<sup>1</sup>, Yuji Matsumoto<sup>1</sup> (1.Tohoku Univ.)

---

[10a-N206-3]

Anomalous Hall Effect in Compositionally-Graded Ru Doped (La, Sr)MnO<sub>3</sub> Thin Films

○(M1)Yuto Abiko<sup>1</sup>, Kenichi Kaminaga<sup>1</sup>, Shingo Maruyama<sup>1</sup>, Yuji Matsumoto<sup>1</sup> (1.Tohoku Univ.)

---

[10a-N206-4]

Electric Conduction Properties of La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> Thin Films produced by Metal Organic Decomposition (MOD) Method

○Shinpei Tsuru<sup>1</sup>, Hiromi Kobori<sup>1</sup>, Atushi Yamazaki<sup>1</sup> (1.Konan Univ.)

---

[10a-N206-5]

Orbital-resolved anisotropic electron pockets in electron-doped SrTiO<sub>3</sub> observed by ARPES

○Yuuki Wakabayashi<sup>1</sup>, Akihira Munakata<sup>2</sup>, Yoshitaka Taniyasu<sup>1</sup>, Masaki Kobayashi<sup>2</sup> (1.NTT BRL, 2.The Univ. of TokyoUniv)

---

[10a-N206-6]

Single monolayer ferromagnetic perovskite SrRuO<sub>3</sub> with high conductivity and strong ferromagnetism

○Yuuki Wakabayashi<sup>1</sup>, Masaki Kobayashi<sup>2</sup>, Yoshiharu Krockenberger<sup>1</sup>, Takahito Takeda<sup>2</sup>, Kohei Yamagami<sup>3</sup>, Hideki Yamamoto<sup>1</sup>, Yoshitaka Taniyasu<sup>1</sup> (1.NTT BRLTT, 2.The univ. of Tokyoook, 3.JASRI)

---

[10a-N206-7]

Mechanism of extraordinary size effect on CaRuO<sub>3</sub> ultrathin films

○Masahito Sakoda<sup>1</sup>, Shuhei Shimoda<sup>2</sup>, Hiroyoshi Nobukane<sup>3</sup> (1.Eng., Hokkaido Univ., 2.Cat., Hokkaido Univ., 3.Sci., Hokkaido Univ.)

---

[10a-N206-8]

Resistance control of CaRuO<sub>3</sub> ultrathin films by carrier doping

○(M1)Yusaku Hamada<sup>1</sup>, Nachi Obara<sup>1</sup>, Kazushi Shinya<sup>1</sup>, Hiroyoshi Nobukane<sup>2</sup>, Shuhei Shimoda<sup>3</sup>, Masahito Sakoda<sup>1</sup> (1.AP Hokkaido Univ, 2.Phys. Hokkaido Univ, 3.IFC Hokkaido Univ)

---

[10a-N206-9]

Control of APB Defects in Spinel Ferrite Thin Films via Post-Oxidation

Kouki Takeo<sup>1</sup>, Eiji Kita<sup>1</sup>, ○Hideto Yanagihara<sup>1</sup> (1.Univ. of Tsukuba)

---

[10a-N206-10]



## Exploration of Optimal Process Condition for PLD-Grown $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ Thin Films Using Design of Experiments

○(M1)Ritsuki Sonetaka<sup>1,2</sup>, Hiroyasu Yamahara<sup>1,2</sup>, Hitoshi Tabata<sup>1,2</sup> (1.The Univ. of Tokyo, 2.Inst. for AI and Beyond)

---

# Ruddlesden-Popper 型 $\text{Sr}_4\text{Cr}_3\text{O}_{10-\delta}$ エピタキシャル薄膜における酸素アニールの効果

Effects of  $\text{O}_2$  annealing on Ruddlesden-Popper-type  $\text{Sr}_4\text{Cr}_3\text{O}_{10-\delta}$  epitaxial thin films

都立大院理<sup>1</sup> ○(M2) 宮地 俊介<sup>1</sup>, 岡 大地<sup>1</sup>, 廣瀬 靖<sup>1</sup>

Tokyo Metropolitan Univ.<sup>1</sup>, °Shunsuke Miyaji<sup>1</sup>, Daichi Oka<sup>1</sup>, Yasushi Hirose<sup>1</sup>

E-mail: [miyaji-shunsuke@ed.tmu.ac.jp](mailto:miyaji-shunsuke@ed.tmu.ac.jp)

【序論】トポタクティクな酸化還元反応により構造・物性に変化を示す遷移金属酸化物は不揮発メモリなどへの応用が期待される。たとえば、ペロブスカイト型  $\text{SrCrO}_{3-\delta}$  エピタキシャル薄膜は酸化によって  $c$  軸長の縮小と約 3 桁の室温抵抗率の減少を示す<sup>1</sup>。これに対し、層状ペロブスカイト (Ruddlesden-Popper; RP) 型  $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_{7-\delta}$  エピタキシャル薄膜では酸素組成に対して非単調な構造変化とともに約 5 桁の室温抵抗率の減少が観察された<sup>2</sup>。抵抗率変化の大きさは結晶構造の次元性を反映していると考えられる。我々は一層当たりのペロブスカイトユニット数が 3 の RP 型  $\text{Sr}_4\text{Cr}_3\text{O}_{10-\delta}$  のエピタキシャル合成を報告したが<sup>3</sup>、酸化による構造・物性の変化は未解明である。そこで、本研究では  $\text{Sr}_4\text{Cr}_3\text{O}_{10-\delta}$  エピタキシャル薄膜における酸素アニールの効果を検証した。

【実験】 $\text{Sr}_4\text{Cr}_3\text{O}_{10-\delta}$  薄膜の合成にはパルスレーザー堆積法を用いた。分圧  $3.0 \times 10^{-7}$  Torr の  $\text{O}_2$  雰囲気下で  $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$  焼結体に KrF エキシマレーザー (波長: 248 nm、エネルギー: 10 mJ、繰り返し周波数: 1 Hz) を照射し、900 °C に加熱した  $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$  (LSAT) (100) 単結晶基板上に約 45 nm の薄膜を合成した。その後、 $\text{Sr}_4\text{Cr}_3\text{O}_{10-\delta}$  薄膜と大気中の水分の反応を防ぐ保護層として約 10 nm の  $\text{SrTiO}_3$  を堆積した。合成した薄膜は、赤外線加熱炉を用いて分圧  $5.0 \times 10^4$  Pa の  $\text{O}_2$  雰囲気下、500 °C でアニールすることで酸化した。薄膜の結晶構造は X 線回折 (XRD) により評価した。

【結果】Fig. 1 に酸素アニール前後の  $\text{Sr}_4\text{Cr}_3\text{O}_{10-\delta}$  薄膜の逆格子マップを示す。 $\text{Sr}_4\text{Cr}_3\text{O}_{10-\delta}$  は LSAT 基板上でコヒーレント成長しており、酸素アニール後も面内格子定数は保持されていた。一方、 $c$  軸長は 28.45 Å からバルクに近い 27.76 Å に大きく減少したことから酸素欠損の補償が示唆された。講演では酸素欠損の補償に伴う物性の変化についても議論する予定である。

## 【引用文献】

- [1] K. H. L. Zhang *et al.*, Nat. Commun. 5, 4669 (2014).
- [2] Z. Ma 他, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 (2022).
- [3] 宮地他, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会 (2025).

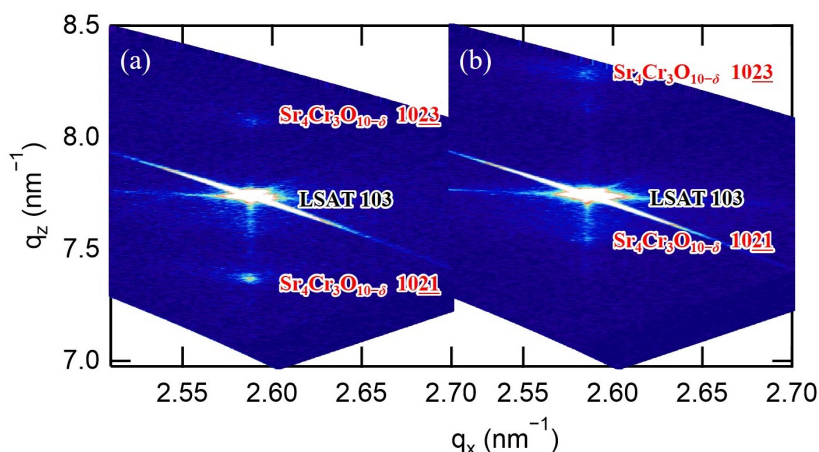


Fig. 1. X-ray diffraction reciprocal space maps of  $\text{Sr}_4\text{Cr}_3\text{O}_{10-\delta}$  epitaxial thin films (a) before and (b) after oxygen annealing.

## EuO 薄膜における Yb ドープの効果

### Effects of Yb doping on physical properties of EuO thin films

東北大院工 ○(M1) 菊地 帆, 神永 健一, 丸山 伸伍, 松本 祐司

Tohoku Univ., °Ayumu Kikuchi, Kenichi Kaminaga, Shingo Maruyama, Yuji Matsumoto

E-mail: kikuchi.ayumu.t6@dc.tohoku.ac.jp

【背景】強磁性半導体 EuO は、その巨大な磁気光学効果やスピフィルター効果から、次世代スピントロニクス材料として有望視されている[1]。しかし、EuO のキュリー温度 ( $T_C$ ) は 69 K[2] と低く、室温での応用を実現する上では大きな障壁となっている。この課題を克服するため、Gd や La といった 3 価が最安定な希土類元素をドーピングする試みがなされてきた[2]。実際、これによるキャリア注入が電子を媒介とした間接交換相互作用を誘起することで、 $T_C$  の向上が報告されている。本研究では、希土類元素として Yb をドーパントとして選択し、 $\text{Eu}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}$  混晶膜を作製して、Yb ドーピングが EuO の結晶構造および磁気特性に及ぼす影響を系統的に調査した。

【実験】 $\text{Eu}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}$  混晶膜 (仕込組成  $x=0.36$ ) は、PLD 法により  $\text{YAlO}_3$  (110) 基板上に作製した。基板温度 350°C、酸素分圧  $1.0 \times 10^{-7}$  Torr、設計膜厚を 20 nm とし、金属 Eu および Yb ターゲットを用いて、EuO および YbO の堆積速度に基づきターゲットを機械的に交換しつつ交互にアブレーションすることで組成を制御した。比較のため、EuO および YbO の単相膜も同条件で製膜した。製膜後、試料表面をアモルファス  $\text{AlO}_x$  保護層で被覆し、XRD と MPMS を用いて評価した。

【結果と考察】XRD 測定の結果、作製したすべての薄膜は基板に対し(001)方向にエピタキシャル成長していることが確認された。 $\text{Eu}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}$  混晶膜の格子定数から Vegard 則を仮定して算出した Yb 組成は  $x \approx 0.37$  となり、仕込組成 ( $x = 0.36$ ) と良好な一致を示した。磁化測定から得られた EuO 単相膜の飽和磁化は  $6.2 \mu_B/\text{Eu}$  であり、 $\text{Eu}^{2+}$  イオンの理論値  $7 \mu_B$  に近い値を示した。一方、混晶膜の飽和磁化は  $3.7 \mu_B/\text{f.u.}$  へと減少し、この値は磁性を担う  $\text{Eu}^{2+}$  イオンが非磁性の Yb イオンで置換されたことによる希釈効果として半定量的に説明可能である。他方、 $T_C$  に関しては、EuO 単相膜が 73 K とバルクの報告値 (69 K) に近い値であったのに対し、混晶膜では 101 K へと大幅な上昇が観測された。この  $T_C$  の顕著な増大は、ドーピングされた Yb の一部が 3 価として振る舞うこと、あるいは製膜過程で導入された酸素欠損に起因して伝導電子が供給され、それらが Eu の局在 4f スピン間に強磁性的な間接交換相互作用を誘起したためと示唆される。当日の講演ではホール効果測定によるキャリア密度の直接評価や、光学吸収測定による電子構造の解析結果についても報告し、Yb ドーピングの効果を多角的に検証・議論する。

[1] *Mater. Sci. Semicond. Process.* **181**, 108629 (2024). [2] *Phys. Rep.* **141**, 51(1986).

【謝辞】本研究は、日本学術振興会 (JSPS) 科学研究費補助金の助成 (課題番号: 19K15440, 20H02610, 22K14595, 23H00263, 24K08239) およびエプソン国際奨学財団の支援を受けたものです。

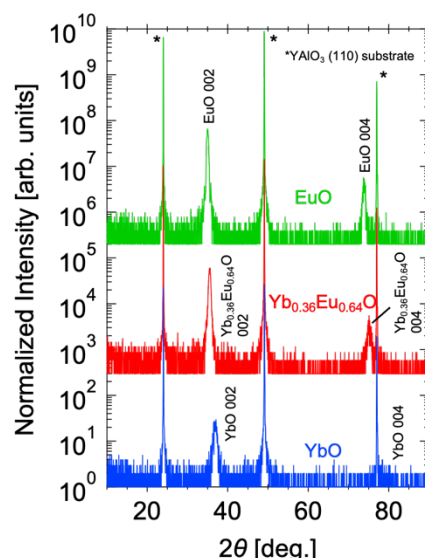


Fig.1 Out of plane 2θ-θ XRD scans of  $\text{Eu}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}$  samples ( $x=0, 0.36, 1$ )

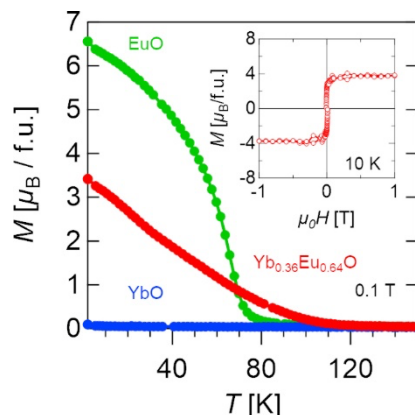


Fig.2  $M$ - $T$  curves for the samples of Fig. 1 under 0.1 T. Inset shows the  $M$ - $H$  curve of the  $\text{Yb}_{0.36}\text{Eu}_{0.64}\text{O}$  sample at 10 K.

# 傾斜組成 Ru 置換(La, Sr)MnO<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜の異常ホール効果 Anomalous Hall Effect in Compositionally-Graded Ru Doped (La, Sr)MnO<sub>3</sub> Thin Films

東北大院工<sup>1</sup>, <sup>○</sup>(M1)安孫子 優登<sup>1</sup>, 神永 健一<sup>1</sup>, 丸山 伸伍<sup>1</sup>, 松本 祐司<sup>1</sup>

Tohoku Univ.<sup>1</sup>, <sup>○</sup>Yuto Abiko<sup>1</sup>, Kenichi Kaminaga<sup>1</sup>, Shingo Maruyama<sup>1</sup>, Yuji Matsumoto<sup>1</sup>

E-mail: abiko.yuto.p2@dc.tohoku.ac.jp

【緒言】異常ホール効果(AHE)は、酸化物スピントロニクスデバイスにおける磁気状態のセンシングおよび界面における磁気秩序の解明に有効な物理現象である。近年、(La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>)MnO<sub>3</sub> (LSMO) において Mn の一部を Ru で置換したエピタキシャル薄膜 (LSMRO) において、Ru のドーパ量の増加に伴い、異常ホール抵抗率 ( $\rho_{\text{AHE}}$ ) が  $\text{n}\Omega\cdot\text{cm}$  のスケールから  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  のスケールにまで顕著に増大することが報告されている[1]。しかし、これまでの報告はすべて均一な組成を有する薄膜を対象としたものであり、空間的濃度勾配を有する傾斜組成系における AHE の発現挙動については未解明である。本研究では、LSMRO における Ru 濃度の膜厚方向への線形勾配を導入した傾斜組成エピタキシャル薄膜を作製し、その AHE の特性を系統的に調査したので報告する。

【実験方法】膜厚方向に線形な Ru 濃度勾配を有する LSMRO エピタキシャル薄膜 (UP: Ru 0→10%, DOWN: Ru 10→0%) を、ガルバノミラー走査型 PLD 法[2]により、LSAT(001)単結晶基板上に作製した。得られた薄膜のコヒーレント成長を XRD 測定 (図 1) から、傾斜組成薄膜における Ru 濃度分布の線形性を SIMS による深さプロファイル測定から確認した。成膜条件は、基板温度 570 °C, 酸素分圧 200 mTorr, レーザー強度 0.74 J/cm<sup>2</sup>, レーザー周波数 2 Hz, 設計膜厚 100 nm とした。比較対象として、組成が均一な Ru 濃度 0%, 5%, 10% の LSMRO 薄膜についても同条件下で作製した。作製した全試料に対して、PPMS・MPMS による磁気・輸送物性評価を行ない、面外  $M$ - $H$  特性と異常ホール効果との間に整合的な磁場応答が得られていることを確認した。

【結果と考察】100 K におけるホール効果測定の結果、すべての試料において AHE の発現が確認された (図 2)。均一組成薄膜では、飽和磁場領域における  $\rho_{\text{AHE}}$  は Ru 濃度の増加とともに単調に増大し、Ru10%では最大で  $1.4 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  に達した。この傾向は既報と定性的に一致している[1]。一方、傾斜組成薄膜においては、平均組成が一致する Ru5%均一膜と比較しても、 $\rho_{\text{AHE}}$  に顕著な差異が観測された。具体的には DOWN(基板界面 Ru10%) > Ru5% > UP(基板界面 Ru0%)の順に  $\rho_{\text{AHE}}$  が増加し、DOWN の値は UP の 2.5 倍以上であった。これらの結果は、AHE が膜全体の平均組成だけでなく、膜厚方向の組成分布にも強く依存することを示唆する。当日の講演では、傾斜組成薄膜の膜厚を系統的に変化させることで得られる Ru 濃度勾配の緩急の違いが AHE に及ぼす効果についても報告する。

[1] E. Hua *et al.*, *Adv. Mater.* **34**, 2206685 (2022). [2] S. Maruyama *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **90**, 093901 (2019).

【謝辞】本研究は、日本学術振興会 (JSPS) 科学研究費補助金の助成 (課題番号: 19K15440, 20H02610, 22K14595, 23H00263, 24K08239) およびマツダ財団, カシオ科学振興財団, 豊田理研スカラーの研究助成金の支援を受けたものです。

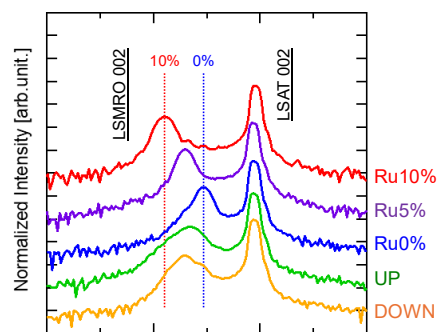


Fig. 1 Out-of-plane  $2\theta$ - $\theta$  XRD patterns around the 002 peak for LSMRO thin films on LSAT substrates.

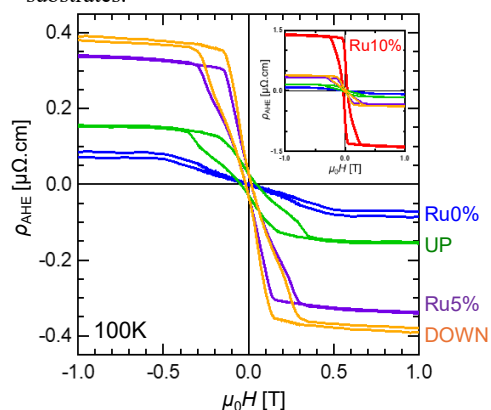


Fig. 2 Anomalous Hall resistivity vs. magnetic field for the LSMRO thin films of Fig. 1. The inset displays for a broad range of  $\rho_{\text{AHE}}$ , including the result of the Ru10% sample.



## 有機金属分解 (MOD) 法を用いて作製した $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 薄膜の電気伝導特性

Electric Conduction Properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  Thin Films  
produced by Metal Organic Decomposition (MOD) Method

甲南大理工 津留伸平、小堀裕己、山崎篤志

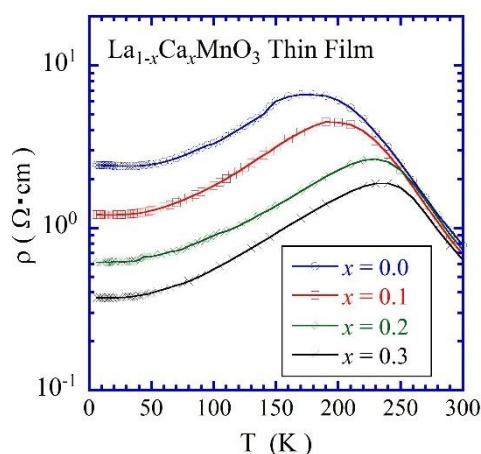
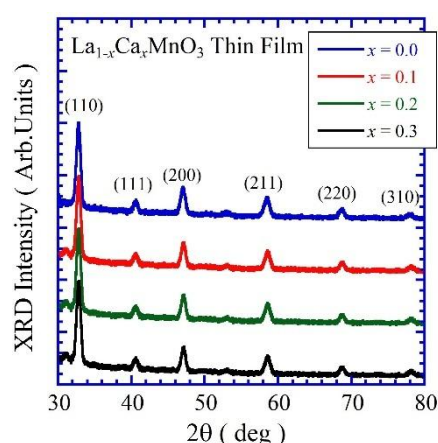
Konan Univ. ○Shinpei Tsuru, Hiromi Kobori and Atushi Yamazaki

E-mail:m2521011@s.konan-u.ac.jp

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (以下 LCMO) はペロブスカイト構造を持つ機能性酸化物であり超巨大磁気抵抗降下を示す物質として知られている。Ca のドーピング量  $x$  を変える事により磁性および電気伝導特性を制御することが可能である。単結晶では、低温域で、 $x=0\sim0.08$  で傾角反強磁性絶縁体、 $x=0.08\sim0.18$  で強磁性絶縁体、 $x=0.18\sim0.5$  で強磁性金属となり超巨大磁気抵抗効果を示す。本研究では、作製が比較的容易な有機金属分解 (MOD) 法を用いて、 $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$  の LCMO 多結晶薄膜を作製を試み、その電気伝導特性を調べた。

**実験方法：** MOD 法を用いて LCMO 薄膜を作製するために、(株) 高純度化学研究所社製の 3 種類の MOD 液 ( $\text{LaO}_{1.5}$ 、 $\text{CaO}_3$ 、 $\text{MnO}_{1.5}$ ) を La : Ca : Mn のモル比が  $1-x:x:1$  になるようにして混合した。混合した溶液を石英ガラス基板上にマイクロピペットを用いて  $50\mu\text{l}$  で滴下した。溶液滴下後、スピンドーターを用いて 2000rpm の回転速度で、溶液を基板上に均一に広げ、 $300^\circ\text{C}$  に熱せられたホットプレート上で 5 分間乾燥させた。この工程を 5 回繰り返した後、シリコニット環状電気炉を用いて酸素 100% 雰囲気中で仮焼成と本焼成を行い、試料を完成させた。仮焼成は  $600^\circ\text{C}/10\text{min}$ 、本焼成は  $900^\circ\text{C}/1\text{h}$  とした。作製した薄膜試料の XRD 測定と電気伝導測定を行った。電気伝導測定は、温度可変 He 冷凍機を用いて 6K $\sim$ 300K の温度範囲で行った。

**実験結果：** 下左図に 5 層積層した LCMO 多結晶薄膜の XRD 測定の結果を示す。作製したすべての試料でペロブスカイト構造特有のピークがみられ、また、多結晶性であることが確認できた。右下図に電気抵抗率の温度依存性を示す。本研究で行ったすべてのドーピング量  $x$  で金属-絶縁体転移が観測された。また、Ca ドーピング量  $x$  の増加に伴い、電気抵抗率の減少と金属・絶縁体転移温度の高温側へのシフトが観測された。電気伝導特性の詳細については講演で発表する。





## 電子ドーブ SrTiO<sub>3</sub> における異方的伝導帯バンド分散の ARPES 観察

若林 勇希<sup>\*1</sup>, 棟方 晟啓<sup>2</sup>, 谷保 芳孝<sup>1</sup>, 小林 正起<sup>2</sup>

NTT 物性科学基礎研究所<sup>1</sup>, 東大工<sup>2</sup>

<sup>\*</sup>E-mail: yuuki.wakabayashi@ntt.com

SrTiO<sub>3</sub> (STO) は、広いバンドギャップ、高誘電率、化学的安定性を有するペロブスカイト酸化物半導体として、**high-*k*** 誘電体や光触媒材料への応用が期待されている [1,2]。また、様々な酸化物エピタキシャル成長用基板としても広く利用されている。STO は O 2*p* 価電子帯と空の Ti 3*d t<sub>2g</sub>* 伝導帯からなる *d<sub>0</sub>* 絶縁体である。電子ドーブによって伝導帯  $\Gamma$  点に Ti 3*d t<sub>2g</sub>* 軌道のエレクトロンポケット (EP) が形成されるが、これら EP の直接観測や定量評価は報告されていない。本研究では、Nb を 1% ドープした STO 単結晶に対する偏光依存 ARPES による EP バンド分散の軌道選択的な直接観測により、その異方性、有効質量、キャリア密度などの定量評価を行った [3]。

偏光依存 ARPES 測定は KEK フォトンファクトリー-BL28 において、12 K、超高真空下でのへき開によって得た単結晶 Nb:STO(001)面に対して行った。円偏光 (*C* 偏光) および線偏光 (*S* 偏光・*P* 偏光) に対する光電子の双極子遷移選択則に基づいて、*P* 偏光では鏡映面に対して偶対称な *d<sub>xz</sub>* 軌道、*S* 偏光では奇対称な *d<sub>xy</sub>*、*d<sub>yz</sub>* 軌道が選択的に観測される [図 1(b)]。

$\Gamma$  点におけるエネルギー分布曲線 (EDC) では、フェルミ準位 ( $E_F$ ) に鋭い準粒子ピークが確認された [図 2(a)及び右挿入図]。典型的な金属酸化物である SrVO<sub>3</sub> で報告されているバンドギャップ中の酸素空孔由来の非分散ピークは観測されず、本測定が STO の本質的な電子構造を反映していることを確認した。価電子帯上端は  $E_F$  から 3.85 eV 下 [図 2(a), 左挿入図] に位置し、次の段落で示すように伝導帯底は 60 meV 下に位置することから  $\Gamma$ - $\Gamma$  直接バンドギャップは 3.79 eV の値が得られ、先行研究で報告されている光学測定値 (3.75 eV) [4] と良好な一致を示した。

$\Gamma$ -X 方向に沿った高分解能 ARPES 測定により、軽い有効質量バンドと重い有効質量バンドの 2 本のバンドが観測された [図 2(b),(c)]。偏光選択性に基づき、*S* 偏光 (*P* 偏光) で観測された重い (軽い) バンドは *d<sub>yz</sub>* 軌道 (*d<sub>xz</sub>* 軌道) 軌道に起因することが分かった。各バンドの二次微分スペクトルに対する放物線フィッティングから、それぞれのバンドの有効質量を  $m_1 = 0.63 m_0$ 、 $m_2 = 8.0 m_0$  と見積もった。発表では、理論計算で報告されている有効質量や、STO 表面や界面で報告されている二次元電子ガスの有効質量との比較についても議論する。本研究により、異方的 EP の直接観測と有効質量の実験的決定が可能となり、STO を用いたヘテロ接合デバイス設計への貢献が期待される [3]。

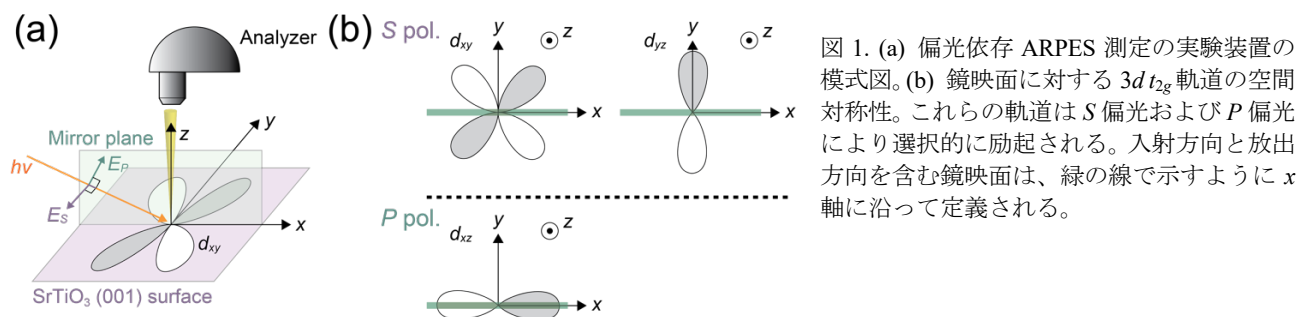


図 1. (a) 偏光依存 ARPES 測定の実験装置の模式図。(b) 鏡映面に対する 3*d t<sub>2g</sub>* 軌道の空間対称性。これらの軌道は *S* 偏光および *P* 偏光により選択的に励起される。入射方向と放出方向を含む鏡映面は、緑の線で示すように *x* 軸に沿って定義される。

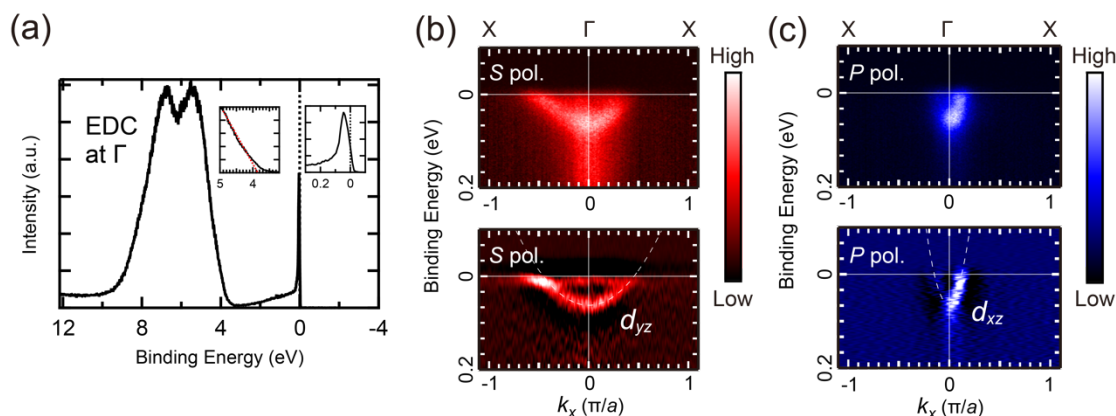


図 2. (a) *C* 偏光測定により得られた Nb:SrTiO<sub>3</sub> の  $\Gamma$  点 [ $(k_x, k_y, k_z) = (0, 0, 0)$ ] における光電子スペクトル。(b) *S* 偏光、(c) *P* 偏光での Nb:SrTiO<sub>3</sub> の  $\Gamma$  点における ARPES スペクトル。(b) および (c) の下段は、それぞれの 2 次微分スペクトルを示す。点線は 2 次関数フィッティング曲線を表す。

[1] T. Takata *et al.*, Nature **581**, 411 (2020). [2] Y. K. Wakabayashi<sup>\*</sup> *et al.*, APL Mach. Learn. **1**, 026104 (2023). [3] Y. K. Wakabayashi<sup>\*</sup> *et al.*, arXiv:2502.16580 (2025). [4] K. van Benthem *et al.*, J. Appl. Phys. **90**, 6156 (2001).

## 高伝導率および強磁性を示す単原子層 SrRuO<sub>3</sub>

若林 勇希<sup>\*1</sup>, 小林 正起<sup>2</sup>, Yoshiharu Krockenberger<sup>1</sup>,  
武田 崇仁<sup>2</sup>, 山神 光平<sup>3</sup>, 山本 秀樹<sup>1</sup>, 谷保 芳孝<sup>1</sup>  
NTT 物性科学基礎研究所<sup>1</sup>, 東大工<sup>2</sup>, JASRI<sup>3</sup>  
<sup>\*</sup>E-mail: yuuki.wakabayashi@ntt.com

二次元強磁性金属は二次元電子系と磁性体の利点を融合することで電場・磁場による状態制御が可能となるなど、次世代スピントロニクス材料として注目されている。従来広く研究されているファンデルワールス物質は表面が化学的に不活性であり、大気中においても高い安定性を示す一方で、デバイス応用には大面積化が困難である点が課題となっている。これに対し、cm オーダーの大面積での成膜が可能な三次元強磁性金属を極薄膜化して二次元化するアプローチにおいては、大気中での表面反応による非磁性化や絶縁体化が問題となる。本研究では、機械学習援用分子線エピタキシー (ML-MBE) 法 [1] を用い、DyScO<sub>3</sub> (DSO) (110)基板上に精密に単原子層 (1 ML) の SrRuO<sub>3</sub> (SRO) を成長し、SrTiO<sub>3</sub> (STO) キャップ膜により表面反応を抑制することで、キュリー温度 ( $T_c$ ) 約 154 K の高い強磁性と優れた導電性を併せ持つ 1 ML SRO の作製に成功した [2]。

本研究では、ML-MBE 法により、DSO(110)基板上に 1 ML の SRO を成長させ、2 ML の STO キャップを形成した。また、同条件で 25 ML の SRO の比較試料も作製した。走査透過電子顕微鏡 (STEM) 観察により原子レベルでの平坦性を持つ[2 ML STO/1 ML SRO/DSO 基板]構造を確認し (図 1)、電子・磁気状態の評価を SPring-8 BL25SU における軟 X 線吸収 (XAS) 及び軟 X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定により行った。磁気伝導特性は Ag 電極による四端子法で評価した。

1 ML SRO 薄膜は、抵抗率の温度依存性において強磁性転移に対応するキンクを示し [3]、 $T_c$  は約 154 K と 25 ML SRO (~164 K) と同程度であり、単原子層でも強磁性秩序が維持されている [図 2(a)]。室温から 4.2 K の抵抗率は  $253\text{--}339\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$  で、25 ML SRO と同オーダーの低い抵抗率を保っている [図 2(a)]。また、磁気抵抗 (MR) 測定では 130 K 以下で強磁性ドメイン由来のヒステリシスが観測され、1 ML SRO の強磁性の明確な証拠が得られた [図 2(b)]。

さらに、[2 ML STO/1 ML SRO/DSO 基板]における 1 ML での強磁性金属状態の起源を調べるために詳細な電子・磁気状態観察を XAS/XMCD 測定により行い、1 ML SRO における自発磁化を観測するとともに、Ru 4d 軌道と O 2p 軌道の強い軌道混成が、1 ML SRO における高い伝導率と強磁性秩序の実現において重要な役割を果たしていることも明らかにした [2]。

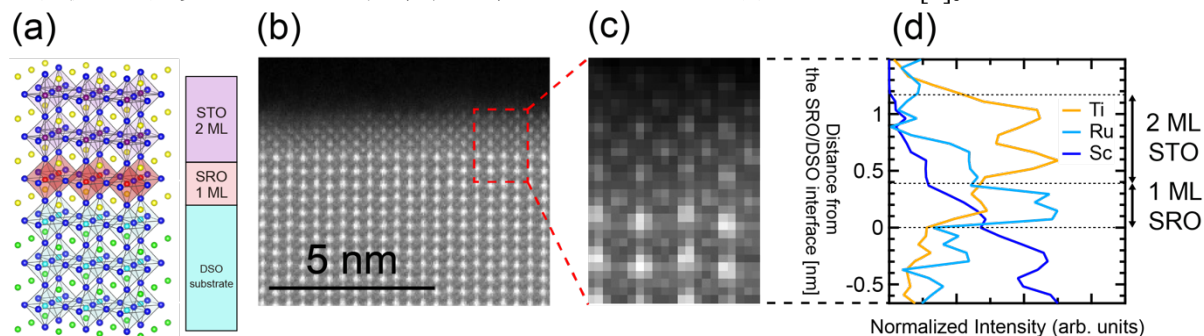


図 1. (a) [2 ML STO/1 ML SRO/DSO 基板]の模式図。(b) DSO 基板の擬立方[100]方向に沿って観察した断面 STEM 像および (c) その拡大像。(d) DSO 基板の擬立方[001]方向に沿って取得した電子エネルギー損失分光 (EELS)-STEM ラインプロファイル。(d)では、破線が STO 表面、STO/SRO 界面、および SRO/DSO 界面の位置を示している。

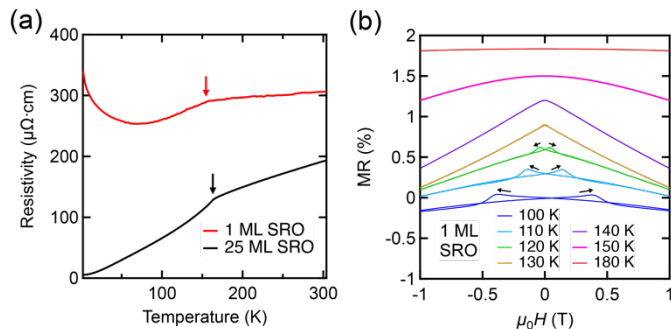


図 2. (a) 1 ML および 25 ML SRO 膜の抵抗率の温度依存性。矢印は抵抗率のキンク位置を示す。(b) DSO 基板の面直方向 ([001]方向) に外部磁場  $\mu_0 H$  を印加した際の 1 ML SRO の磁気抵抗 (MR) 特性。(b)において、矢印は磁場掃引の方向を示している。

[1] Y. K. Wakabayashi<sup>\*</sup> *et al.*, APL Mater. **7**, 101114 (2019). [2] Y. K. Wakabayashi<sup>\*</sup> *et al.*, arXiv:2502.15222 (2025). [3] K. Takiguchi, Y. K. Wakabayashi<sup>\*</sup> *et al.*, Nat. Commun. **11**, 4969 (2020).

# CaRuO<sub>3</sub> 超薄膜が示す桁外れなサイズ効果の発現メカニズム

## Mechanism of extraordinary size effect on CaRuO<sub>3</sub> ultrathin films

北大工, 北大触研<sup>1</sup>, 北大理<sup>2</sup> <sup>○</sup>迫田 将仁, 下田周平<sup>1</sup>, 延兼啓純<sup>2</sup>

Hokkaido Univ., <sup>○</sup>Masahito Sakoda, Shuhei Shimoda, Hiroyoshi Nobukane

E-mail: [sakodam@eng.hokudai.ac.jp](mailto:sakodam@eng.hokudai.ac.jp)

2021年、我々は CaRuO<sub>3</sub> の膜厚に依存して 25 Å の変動する新奇なサイズ効果を発見した<sup>1</sup>。従来のサイズ効果と比べて、4 ケルビンでは十億倍以上も変化率が高い。ビスマスに代表される量子井戸に起因するサイズ効果では、電気抵抗率の変動は低温でも数倍程度であり、このような大きな変貌は解釈できない。本研究では、超薄膜の構造を正確に決定する為、表面のみを測定できる面内X線解析を用いて、膜厚に依存する構造の違いを明らかにする。桁外れな変貌をもたらす新奇サイズ効果の発現メカニズムを解明することを目的とする。

今回は、面内X線回折によって、膜厚に依存する格子間隔  $d_{(004)}$  の変化を測定した。絶縁化する厚さにおいて、格子が拡大していることを発見した。また、報告されたフェルミ面中<sup>2</sup>にネスティングベクトルを発見し、サイズ効果の周期に一致する 25 Å の新たな周期性を発見した。格子が拡大することで Mott 絶縁相に入る<sup>3</sup>ことからスピン密度波がアシストする Mott 絶縁体の発現メカニズムを確定した<sup>4</sup>。Figure 1 は CaRuO<sub>3</sub> の膜厚に依存する電子磁性状態を示す。膜厚を制限して超薄膜化することで、密度波の周期に一致する膜厚で、スピン密度波が Mott 絶縁体の形成を助長することを示す<sup>5</sup>。

1) M. Sakoda et al., PRB **104**, 195420 (2021). 2) Y. Liu et al., PRB **98**, 041110 (2018). 3) G. Cao et al., Solid State Commun. **148**, 305-309 (2008). 4) M. Sakoda et al., APL **126**, 183101 (2025). 5) T. Morinari, JPSJ **89**, 093702 (2019).

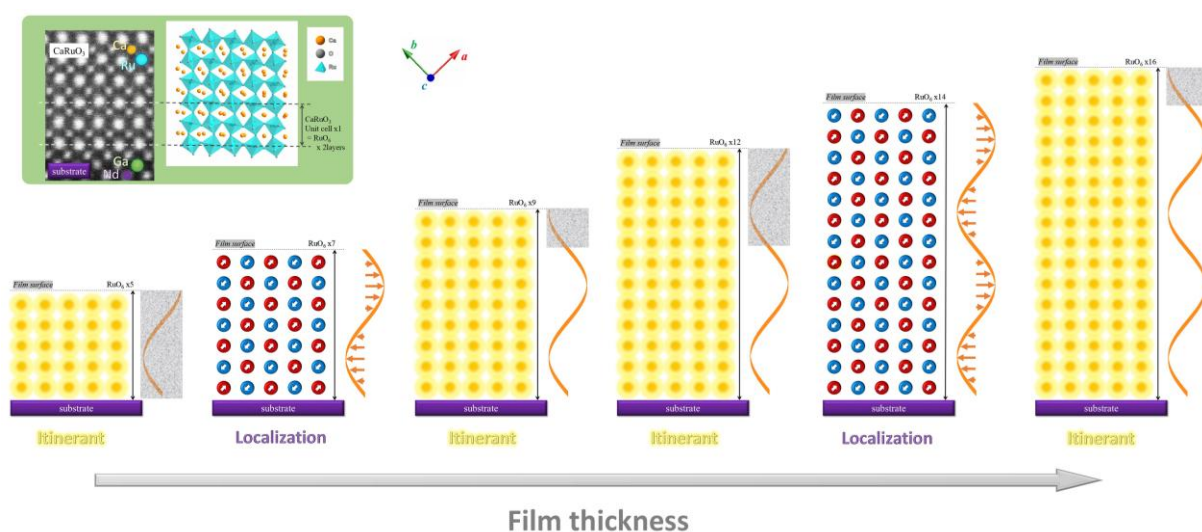


Figure 1. Origin of extraordinary size effect. STEM-HAADF, and schematic structure of CaRuO<sub>3</sub>. They are viewed in the c-plane, with the vertical indicating the direction of growth.



# CaRuO<sub>3</sub>超薄膜のキャリアドーピングによる抵抗制御

北大応物<sup>A</sup>, 北大理物<sup>B</sup>, 北大触媒研<sup>C</sup>

濱田優作<sup>A</sup>, 小原那智<sup>A</sup>, 新谷和司<sup>A</sup>, 延兼啓純<sup>B</sup>,

下田周平<sup>C</sup>, 迫田将仁<sup>A</sup>

Resistance control of CaRuO<sub>3</sub> ultrathin films by carrier doping

<sup>A</sup>Dept. of Appl. Phys. Hokkaido Univ., <sup>B</sup>Dept. of Phys. Hokkaido Univ

<sup>C</sup>Institute for Catalysis. Hokkaido Univ.,

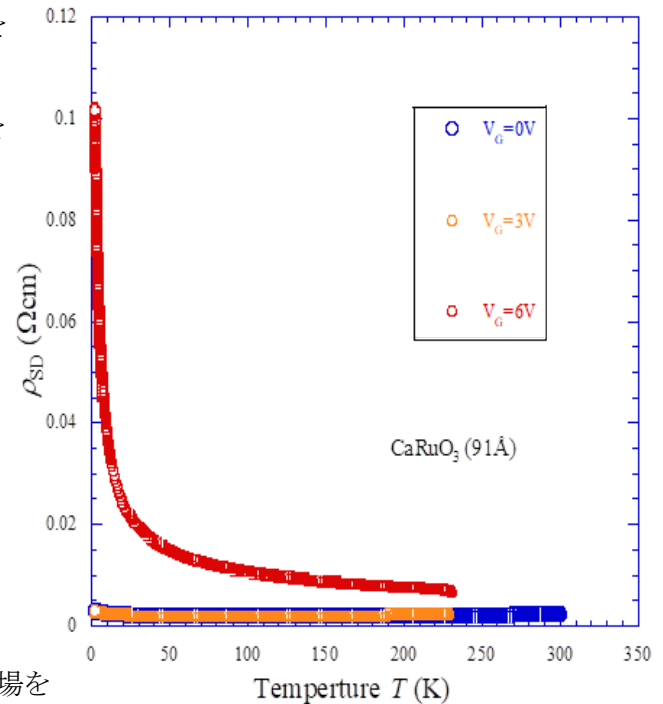
Y.Hamada<sup>A</sup>, N.Obara<sup>A</sup>, K.Shinya<sup>A</sup>, H.Nobukane<sup>B</sup>,

S.Shimoda<sup>C</sup>, M.Sakoda<sup>A</sup>

分子線エビタキシー法(MBE法)でNdGdO<sub>3</sub>基板上にCaRuO<sub>3</sub>を(110)方向にエピタキシャル成長させると、その膜厚に応じて電気抵抗率が周期的に変化する異常サイズ効果が観測されることがわかっている[1]。また周期がCaRuO<sub>3</sub>の(110)方向のネステイングベクトルと同じ[2]で更に絶縁体の性質を示した膜厚のCaRuO<sub>3</sub>薄膜において負の磁気抵抗効果などMott絶縁体で現れる現象が観測できた[3]。以上の結果から特定の膜厚のCaRuO<sub>3</sub>薄膜においてフェルミ面上でスピン密度波が発生し従来弱強磁性の性質を持っていたところに反強磁性相関が現れ、上述した異常サイズ効果が観測されると先行研究で判明した。

本研究では同じ膜厚の試料に対してCaRuO<sub>3</sub>薄膜を材料とした電気二重層トランジスタでキャリアドーピングを行いフェルミ面を制御することで金属絶縁体転移を観測することができるか実験した。電気抵抗率の温度依存性を測定したところ右の図のように金属特性を示した試料にゲート電圧をかけると絶縁体の特性を示した。またこの絶縁体の抵抗温度依存性は温度のべき乗に比例していることからMott絶縁体にみられる可変長ホッピング伝導が起こっている。この金属絶縁体転移は電子をドーピングすることでCaRuO<sub>3</sub>のフェルミ面が大きくなり先行研究でみられた周期が小さくなりもともと金属だった膜厚で絶縁体になったと考えられる。

本発表では抵抗温度依存性の他にも低温(2K)で磁場を印加して磁気抵抗を測定し、この絶縁体がMott絶縁体かどうかについてより詳しく紹介する。



各ゲート電圧での抵抗温度依存性

[1] M. Sakoda et al., PRB **104**, 195420 (2021),

[2] Y. Liu et al., PRB **98**, 041110 (2018),

[3] M. Sakoda et al., APL **126**, 183101 (2025),

ポスト酸化を用いたスピネルフェライト薄膜の APB 欠陥制御

Control of APB Defects in Spinel Ferrite Thin Films via Post-Oxidation

筑波大物工<sup>1</sup> (M2) 竹尾 昂起<sup>1</sup>, 喜多 英治<sup>1</sup>, <sup>○</sup>柳原 英人<sup>1</sup>

Univ. of Tsukuba<sup>1</sup>, Kouki Takeo<sup>1</sup>, Eiji Kita<sup>1</sup>, and <sup>○</sup>Hideto Yanagihara<sup>1</sup>

E-mail: yanagiha@bk.tsukuba.ac.jp

【背景】

MgO (001) 基板上に成長したスピネルフェライト薄膜では、成長初期に高密度の逆位相境界 (APB : Antiphase Boundary) が形成されることが知られている。APB は磁氣的フラストレーションを引き起こし、特に成長初期に対応する界面近傍数 nm の領域はデッドレイヤーとなり、磁気特性を著しく損なう[1]。そのため、スピネルフェライトのような比較的大きな単位胞を持つ磁性材料をスピントロニクスデバイスへ応用するには、APB の形成を抑制することが重要である。

これまでには、膜と同型の結晶構造を持つ基板を選択するなどして、APB の形成を抑える試みがなされてきた[2]。本研究では、ポスト酸化処理によってカチオンの酸化状態を制御することで、スピネルフェライト薄膜中の APB 密度の低減を試みた。

【実験および結果】

MgO (001) 劈開基板上に、反応性 RF マグネトロンスパッタリング法を用いて、厚さ 20~50 nm のコバルトフェライト (CFO) 薄膜を作製した。磁気特性および結晶構造の評価には、振動試料型磁力計 (VSM) と X 線回折 (XRD) を用い、APB 密度の評価には透過型電子顕微鏡 (TEM) による暗視野像解析を行った。さらに、Fe の価数の変化を調べるため、内部転換電子型メスバウアー分光測定を実施した。

ポスト酸化処理は、酸素流量 2.0 sccm で成膜した磁鉄鉱型 CFO (ML-CFO) に対して行い、スパッタ装置内においてアルゴン (30 sccm) および酸素の混合プラズマ雰囲気下で、450℃、20~60 分間のアニールを実施した。酸素流量の条件は Table 1 に示す。

膜厚 20 nm の試料について M-H 測定を行った結果、ポスト酸化処理を施した試料 (PO-CFO) は、飽和磁化、角型比、および保磁力のいずれもが増加しており、飽和磁化の増加は APB 密度の低下を示唆している。Table 2 には、暗視野 TEM 像から見積もった平均ドメインサイズを示す。これは、暗視野像のラインプロファイルにより、隣接する APB 間の平均距離として評価したものである。その結果、PO-CFO のドメインサイズは他の 2 試料に比べて 2 倍以上大きく、APB 密度が大幅に低下していることが確認された。

これらの磁気特性の向上は、ドメインサイズの増加、すなわち APB 密度の低減に起因すると考えられる。PO-CFO における APB の減少は、Fe の価数が 2 価から 3 価へと変化し、それに伴う陽イオンの再配置を含む格子再構成が要因であると推察される。

[1] D. T. Margulies et al., *Appl. Phys. Lett.* **79**, 5162 (1997)

[2] Amit V. Singh et al., *J. Appl. Phys.* **126**, 093902 (2019)

Table 1: Sample preparation conditions

| Sample                                                     | Preparation process                                     |
|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> like CFO (GL-CFO) | O <sub>2</sub> flow : 4.0 sccm as grown                 |
| Magnetite like CFO (ML-CFO)                                | O <sub>2</sub> flow : 2.0 sccm as grown                 |
| Post oxidized CFO (PO-CFO)                                 | O <sub>2</sub> flow : 4.0 sccm post oxidation for MLCFO |

Table 2: Anti-phase domain size

| Sample name      | GL-CFO      | ML-CFO      | PO-CFO      |
|------------------|-------------|-------------|-------------|
| Domain size (nm) | 16.0 ± 2.73 | 18.3 ± 2.39 | 38.8 ± 10.3 |



# 実験計画法を用いた PLD 法による $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜の最適プロセス条件探索

## Exploration of Optimal Process Condition for PLD-Grown $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ Thin Films Using Design of Experiments

東大院工<sup>1</sup>, 東大 Beyond AI 推進機構<sup>2</sup> ○(M1)曾根高 立樹<sup>1,2</sup>, 山原 弘靖<sup>1,2</sup>, 田畑 仁<sup>1,2</sup>

Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, Inst. for AI and Beyond<sup>2</sup>,

○Ritsuki Sonetaka<sup>1,2</sup>, Hiroyasu Yamahara<sup>1,2</sup>, Hitoshi Tabata<sup>1,2</sup>

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

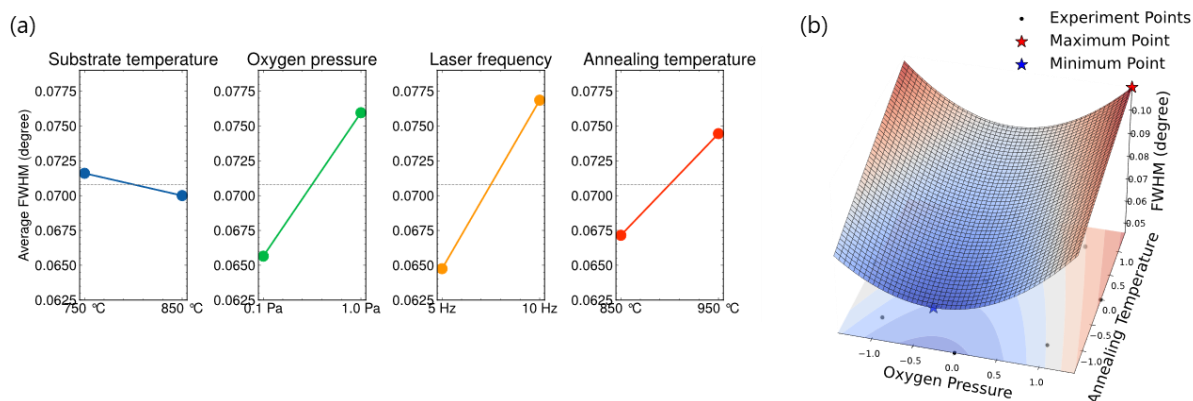
**【背景・目的】** イットリウム鉄ガーネット( $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ : YIG)は、低ギルバート減衰定数を持つ強磁性絶縁体であり、スピントロニクスやマグノニクス分野の基盤材料として注目されている[1]。しかし、パルスレーザー堆積 (PLD) 法による高品質 YIG 薄膜の作製は、基板温度や酸素分圧、レーザー一周波数など、制御すべきパラメータが多岐にわたるためにその条件最適化が課題であり、従来の一つずつパラメータを最適化する手法では、多次元の探索空間における真の最適点を見逃すリスクがあった[2]。このような課題に対し、実験計画法(Design of Experiments: DoE)のような統計的手法は有効な解決策となり得るものの、その適応はこれまで限定的であった。そこで本研究では、DoE を導入し、YIG 薄膜の物性を最適化するための成長プロセスを体系的に解明し、最適条件を効率的に導出することを目的とした。

**【手法・結果】** 本研究では、DoE に基づく 2 段階の最適化プロセスを設計した。第 1 段階(スクリーニング)では、一部実施要因計画を用い、結晶性(X 線ロックインガブの半値全幅 FWHM で評価)に影響を与える主要因子の特定を行った。4 つの因子(基板温度、酸素分圧、レーザー一周波数、アニール温度)を評価した結果、酸素分圧とレーザー一周波数が FWHM に対し最も強い主効果を持つことを統計的に明らかにした(図 1(a))。

第 2 段階(最適化)では、スクリーニング結果から特定した重要因子に着目し、中心複合計画を用いて応答曲面解析を実施した。これにより構築した FWHM の二次予測モデルから、調査範囲において FWHM が最小値  $0.0639^\circ$  となる最適条件は、酸素分圧  $0.239 \text{ Pa}$ 、アニール温度  $829^\circ\text{C}$  であると予測された(図 1(b))。

**【結論】** 本研究は、実験計画法が PLD-YIG 薄膜の複雑な成長プロセスにおける支配的因子を特定し、結晶性を最大化する最適条件を効率的に導出する上で有力な手法であることを示した。今後は、得られたデータを活用し、ベイズ最適化などのマテリアルズ・インフォマティクス手法を導入することで、さらなる探索の加速を目指す。

[1] A. V. Chumak, et al., *Nat. Phys.* **11**, 453–461 (2015). [2] B. Flebus, et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **36**, 363501 (2024).



**Fig. 1** (a) Main effects plots showing the influence of four process parameters (Substrate temperature, Oxygen pressure, Laser frequency, Annealing temperature) on the average FWHM. (b) 3D response surface plot of the FWHM as a function of oxygen pressure and annealing temperature. The model predicts a minimum FWHM (blue star) at 0.239 Pa and 829°C.

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、AMED の課題番号 JP22zf0127006、JSPS 科研費 JP20H05651、25H00730、25H02602 の助成を受けたものです。

**[10p-N206-1~13] 6.3 Oxide electronics**

[10p-N206-1]

Preparation of Epitaxial  $\text{EuNiO}_3$  thin films towards high-speed proton diffusion phenomena.

○(M1)Kenta Nakanishi<sup>1</sup>, Hidekazu Tanaka<sup>1,2</sup>, Haobo Li<sup>1,2</sup> (1.SANKEN, Univ. of Osaka, 2.OTRI, Univ. of Osaka)

[10p-N206-2]

High-quality  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  films grown by repeated temperature-modulation epitaxy

○(M1)Shu Takashima<sup>1</sup>, Takuto Soma<sup>1</sup>, Kohei Yoshimatsu<sup>1</sup>, Akira Ohtomo<sup>1</sup> (1.Science Tokyo)

[10p-N206-3]

Photocatalytic Decomposition of Persistent Substance using  $\text{ZnO}$  Nanoparticles Annealed with Chitosan

○Kotaro Kunimoto<sup>1</sup>, Retsuo Kawakami<sup>1</sup>, Shin-ichiro Yanagiya<sup>1,2</sup>, Yoshitaka Nakano<sup>3</sup>, Masahito Niibe<sup>4</sup> (1.Tokushima Univ., 2.pLED, Tokushima Univ., 3.Chubu Univ., 4.The Univ. Tokyo)

[10p-N206-4]

Study of Crystal Facet-dependent Oxide Reaction of Photoanode by Scanning Electrochemical Cell Microscopy

○Kaito Hirata<sup>1,2</sup>, Kota Honda<sup>2</sup>, Fumiaki Amano<sup>3</sup>, Takeshi Fukuma<sup>4</sup>, Yasufumi Takahashi<sup>2,4</sup> (1.NITech, 2.Nagoya Univ., 3.Tokyo Metropolitan Univ., 4.Kanazawa Univ.)

[10p-N206-5]

Field Effect on Sensing Properties of  $\text{MoO}_x$ /Graphene Hybrid Field Effect Transistor Gas Sensor Devices

○(M1)Otoya Okanishi<sup>1</sup>, Akihiro Katsura<sup>1</sup>, Yukiko Hirose<sup>1</sup>, Naoka Nagamura<sup>2</sup>, Takao Ono<sup>3</sup>, Takafumi Uemura<sup>4</sup>, Tohru Sugahara<sup>1</sup> (1.KIT, 2.NIMS, 3.UOsaka, 4.SANKEN)

[10p-N206-6]

Quantitative Evaluation of Surface Structures for Nanomaterial Applications via Topological Data Analysis

○Nodoka Takatsuka<sup>1</sup>, Yukiko Hirose<sup>1</sup>, Emi Minamitani<sup>2</sup>, Kazuto Akagi<sup>3</sup>, Tohru Sugahara<sup>1,2</sup> (1.Kyoto Inst. Tech., 2.SANKEN, 3.Tohoku Univ.)

[10p-N206-7]

Research on the electrical characteristics of oxide semiconductor  $\text{WO}_3$  nanoparticle using nanogap electrode for gas sensor applications

○(M2)Ryo Fujioka<sup>1</sup>, Sanae Murayama<sup>2</sup>, Yuki Komoto<sup>2</sup>, Sankar Ganesh Ramaraj<sup>1</sup>, Hiroyasu Yamahara<sup>1</sup>, Masateru Taniguchi<sup>2</sup>, Hitoshi Tabata<sup>1</sup> (1.Univ. of Tokyo, 2.Sanken, Osaka Univ.)

[10p-N206-8]

Effect of solute adsorption on surface energy level of valence band maximum of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles dispersed in aqueous solution  
:an approach using photoemission yield spectroscopy in air.

○Mariko Kinoshita<sup>1</sup>, Sayaka Yanagida<sup>1</sup>, Shoichi Somekawa<sup>1</sup> (1.TIRI)

[10p-N206-9]

Correlation between oxygen vacancies generated in titanium oxide thin films by annealing in a hydrogen atmosphere and their photocatalytic performance

○Kodai Moriyama<sup>1</sup>, Sota Tamura<sup>1</sup>, Ryuhei Tanaka<sup>1</sup>, Tsuyoshi Ochiai<sup>2</sup>, Tomoyuki Tamura<sup>1</sup>, Mitsuhiro Honda<sup>1</sup> (1.Nagoya Institute of Technology, 2.KISTEC)

---

[10p-N206-10]

Facile formation of two-phase domains in a single crystalline  $\text{Li}_{7-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  particle

Yoyo Hinuma<sup>1</sup>, ○Mitsunori Kitta<sup>1</sup> (1.AIST)

---

[10p-N206-11]

On Ion Sensor Performance of Oxide Semiconductor Nanostructure/NiO Heterojunction

○Yoshinari Kimura<sup>1</sup>, Hironori Tohmyoh<sup>1</sup> (1.Tohoku Univ.)

---

[10p-N206-12]

Evaluation of  $\text{MoO}_x$  for DUV-LED contact layer using RF magnetron sputtering

○Kazuto Shibata<sup>1</sup>, Maki Kushimoto<sup>1</sup>, Yoshio Honda<sup>2,3,4</sup>, Hiroshi Amano<sup>2,3,4</sup> (1.Nagoya Univ., 2.IMaSS Nagoya Univ., 3.D Center Nagoya Univ., 4.IAR Nagoya Univ.)

---

[10p-N206-13]

The evaluation of physical properties of MgO-TiN solid solution thin film prepared by PLD

○Takahiko Kawaguchi<sup>1</sup>, Toshiki Hirama<sup>1</sup>, Naonori Sakamoto<sup>1</sup>, Naoki Wakiya<sup>1</sup> (1.Shizuoka Univ.)

---

# 高速プロトン拡散現象を目指したエピタキシャル EuNiO<sub>3</sub>薄膜の作製

## Preparation of Epitaxial EuNiO<sub>3</sub> thin films towards high-speed proton diffusion phenomena

阪大産研<sup>1</sup>, <sup>○</sup>(M1) 中西 健太<sup>1</sup>, 李 好博<sup>1,2</sup>, 田中 秀和<sup>1,2</sup>

SANKEN<sup>1</sup>, Spintronics Research Network Division, Institute for Open and Transdisciplinary  
Research Initiatives (OTRI)<sup>2</sup>, University of Osaka,

<sup>○</sup>Kenta Nakanishi<sup>1</sup>, Haobo Li<sup>1,2</sup>, Hidekazu Tanaka<sup>1,2</sup>

E-mail: kenta\_nakanishi77@sanken.osaka-u.ac.jp

ペロブスカイト構造を有する希土類 Ni 酸化物 (ReNiO<sub>3</sub>, Re=希土類元素) は水素誘起相転移による顕著な抵抗変調を示すことが知られている<sup>1)</sup>。この現象は高い ON/OFF 比を持つ新規イオントロンクス材料として期待され、NdNiO<sub>3</sub>を用いた電界駆動平面型薄膜デバイスなどが報告されている<sup>2)</sup>。今回、我々は高速プロトン移動度を持つ材料設計の概念を提示し、その候補物質である EuNiO<sub>3</sub>薄膜の作製とイオン拡散速度の評価を行ったことを報告する。図(a)に、密度汎関数に基づく Nudged Elastic Band 法<sup>3)</sup> により、ReNiO<sub>3</sub> (Re= Nd, Sm, Eu) 中の水素拡散の活性化エネルギー( $\Delta E_a$ )およびプロトン移動度( $\mu_p$ )を算出した結果を示す。イオン半径が Nd から Sm、Eu へ減少すると、プロトン拡散の活性化エネルギー( $\Delta E_a$ )は減少し、 $\mu_p$  が増加する。この予測に基づき、パルスレーザ蒸着法により、LaAlO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、LSAT(001)単結晶基板上に、厚さ約80~90 nm の EuNiO<sub>3</sub>薄膜を酸素圧 30Pa、610°Cで蒸着し、いずれの基板上においても c 軸配向 EuNiO<sub>3</sub>薄膜が得られた。図(b)は、LaAlO<sub>3</sub>基板上の EuNiO<sub>3</sub>薄膜に対して Pt 触媒電極を用いた水素化の開始から 100 秒後の光学顕微鏡画像である。白色領域は水素化した高抵抗領域を示し、その移動距離より見積もった拡散係数は  $2.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  であり、LaAlO<sub>3</sub>基板上の NdNiO<sub>3</sub>薄膜の拡散係数より大きい<sup>4)</sup>。このことより、EuNiO<sub>3</sub>は高速プロトン駆動相転移材料の良い候補となりうる。講演では、基板依存性および電気化学インピーダンス分光法 (EIS) 測定の結果を併せて報告する。

**References :** <sup>1)</sup> J. Shi, *et al.*, Nat. Commun. **5** (2014) 4860, <sup>2)</sup> U. Sidik, H-B, Li, H. Tanaka *et al.*, Appl. Phys. Exp., **16** (2023) 014001, <sup>3)</sup> U. Sidik, A.N. Hattori *et al.*, H. Tanaka *et al.*, ACS Appl. Electron. Mater., **4** (2022) 4849–4856, <sup>4)</sup> Y. Taniguchi, H-B, Li, H. Tanaka *et al.*, Appl. Phys. Exp. **16** (2023) 03550

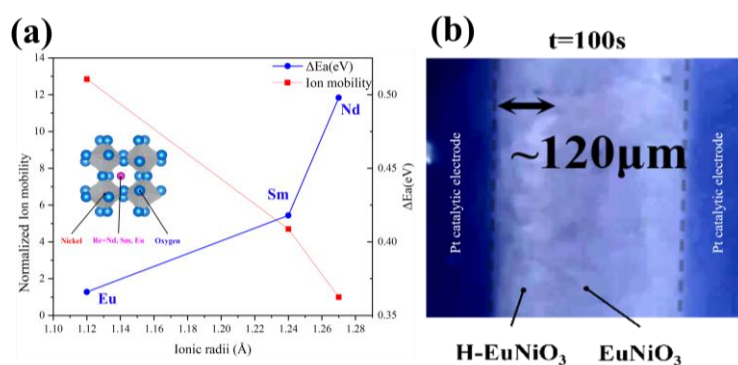


Figure (a) The dependence of proton activation energy ( $\Delta E_a$ ) and the proton mobility ( $\mu_p$ ) normalized by Re=Nd on the Re ion radius, (b) The optical microscope image of EuNiO<sub>3</sub> thin film during Pt catalytic hydrogenation.

# 反復温度変調法による高品質 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 薄膜の成長

## High-quality $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ films grown by repeated temperature-modulation epitaxy

科学大物質理工<sup>1</sup>, ○(M1)高嶋 秀<sup>1</sup>, 相馬 拓人<sup>1</sup>, 吉松 公平<sup>1</sup>, 大友 明<sup>1</sup>

Science Tokyo, Dept. Chem. Sci. Eng.<sup>1</sup>

○Shu Takashima<sup>1</sup>, Takuto Soma<sup>1</sup>, Kohei Yoshimatsu<sup>1</sup>, Akira Ohtomo<sup>1</sup>

E-mail: takashima.s.4222@m.isct.ac.jp

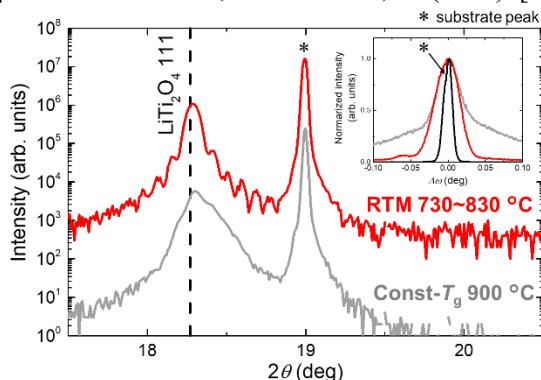
【はじめに】パルスレーザ堆積 (PLD) 法で成長した  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  (LTO) エピタキシャル薄膜への電気化学的な Li 脱挿入により, 超伝導体-絶縁体間の可逆的な変調が実証されている [1]. 定比組成の LTO 薄膜の作製には, 成長温度 ( $T_g$ ) の上昇とともに欠損しやすくなる Li を原料ターゲット中の Li 過剰量の増分で補う必要がある. この場合,  $T_g$  が高いほど薄膜の結晶性は高くなるものの, パルスごとに繰り返される Li の過剰供給と表面脱離により表面粗れが起こり, 膜厚が 10 nm を下回ると超伝導を示さなくなる [2]. そこで我々は,  $T_g$  に依存して相反する「高結晶性」と「高表面平坦性」の両立を目指し, 反復温度変調法 (RTM) [3]を LTO 薄膜の成長に適用した.

【実験】PLD 法により, (111)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  基板上に厚さ約 100 nm の(111)配向した単相 LTO を製膜した.  $T_g$  を一定に保持した場合と RTM を適用した場合で, 薄膜の結晶性と表面平坦性がどのように変化するかを, それぞれ X 線回折測定 (XRD) と原子間力顕微鏡 (AFM) 観察により調べた.

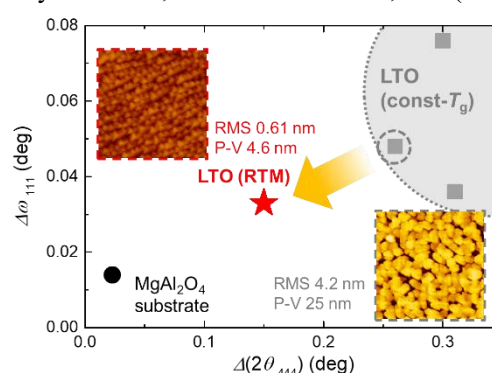
【結果と考察】Fig. 1 に対称反射の XRD プロファイルを示す. RTM を適用した薄膜では明瞭なラウエフリンジが観測された. 加えて,  $T_g$  が 900 °C 一定の場合と比べて 111 反射のロックンブ半値幅 ( $\Delta\omega_{111}$ ) は減少した. また, Li 組成ムラとの相関が経験的に知られている 444 反射ピークの半値幅 [ $\Delta(2\theta_{444})$ ]でも同様な変化が見られた (Fig. 2). さらに, RTM の適用は結晶粒の形成による表面の凹凸を抑制し, 立方晶(111)面に特有の三角ファセットを伴う沿面成長を促進することも明らかになった (Fig. 2 挿入図). これらの結果は, 低温成長層の過剰 Li が固相拡散を通じて高温成長層の Li 欠損分を逐次的に補うことで, RTM 成長した LTO 薄膜における膜厚方向の Li 組成ムラや表面粗れの低減を示唆している [4].

[1] K. Yoshimatsu *et al.*, *Sci. Rep.* **5**, 16325 (2015). [2] T. Oshima *et al.*, *J. Cryst. Growth* **419**, 153 (2015).

[3] A. Tsukazaki *et al.*, *Nat. Mater.* **4**, 42 (2005). [4] S. Maruyama *et al.*, *ACS Comb. Sci.* **18**, 343 (2016).



**Fig. 1.** Out-of-plane XRD and  $\omega$ -scan rocking curve (inset) profiles for the 111 reflections of LTO films and substrates (\*).



**Fig. 2.**  $\Delta\omega$  for the 111 reflections vs.  $\Delta(2\theta)$  for the 444 reflections. Height scale in the inset AFM images ( $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ ) is 20 nm.



# キトサン併用アニーリングした ZnO ナノ粒子 の難分解性物質に対する光触媒分解能

## Photocatalytic Decomposition of Persistent Substance using ZnO Nanoparticles Annealed with Chitosan

徳島大理工<sup>1</sup>, 徳島大 pLED<sup>2</sup>, 中部大<sup>3</sup>, 東京大<sup>4</sup>

○(M2) 國本 虎太郎<sup>1</sup>, 川上 烈生<sup>1</sup>, 柳谷 伸一郎<sup>1,2</sup>, 中野 由崇<sup>3</sup>, 新部 正人<sup>4</sup>

Tokushima Univ.<sup>1</sup>, pLED, Tokushima Univ.<sup>2</sup>, Chubu Univ.<sup>3</sup>, The Univ. Tokyo<sup>4</sup>

○Kotaro Kunimoto<sup>1</sup>, Retsuo Kawakami<sup>1</sup>, Shin-ichiro Yanagiya<sup>1,2</sup>,

Yoshitaka Nakano<sup>3</sup>, Masahito Niibe<sup>4</sup>

E-mail: kunimoto.kotaroh@ee.tokushima-u.ac.jp

### 1. 背景と目的

難分解性物質の抗生物質が地下水等から検出されており、環境汚染への懸念が高まっている。この課題に対応するため、半導体光触媒の活用に着目した。中でもZnOは、低コストである点が魅力である。しかしながら、ZnOはバンドギャップが3.2~3.4 eVと大きく且つ、光励起キャリアの再結合率が高く、可視光照射下では光触媒活性が実用上十分とはいえない。

そこで、環境負荷が小さいキトサン((C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>)<sub>n</sub>)を用いたZnOナノ粒子への不純物ドーピングに着目した。キトサンはアミノ基(-NH<sub>2</sub>)を有しているため、炭素と窒素のドーピングも可能であり、光触媒活性の向上が期待される。

本研究は、可視光照射下において、キトサン併用アニーリングしたZnOナノ粒子が、テトラサイクリン塩酸塩(TCH)を光分解可能であるかを明らかにした。特に、光触媒活性向上に寄与するキトサン混合割合を明確にした。

### 2. 実験方法

キトサンを水に溶解させるためにクエン酸を用いた。純水20 mLに、0.25 gのキトサンと0.25 gのクエン酸を加え、90 °Cで24時間の溶解処理を行った。0~0.4 gのキトサン(*W*<sub>CS</sub>)溶液にZnOナノ粒子(*W*<sub>ZnO</sub> = 0.2 g)を加え、1時間攪拌した。その混合液から5 mLを焼成ボートに注ぎ、60 °Cで15時間乾燥処理を行った。乾燥後、焼成ボートをアルミホイルで覆い、管状電気炉にて1時間アニーリング処理を行った。なお、キトサン混合割合  $W_{CS} / (W_{ZnO} + W_{CS}) \times 100$ を0~70%で変化させた。アニーリング温度は300 °C一定とした。光触媒活性は、405 nm LED照射下でのTCH分解で評価した。

### 3. 結果と考察

Fig. 1はキトサン混合割合を変化させたTCH分解の結果を示す。小さいln(*C*/*C*<sub>0</sub>)値はTCH分解力が高いことを意味する。キトサン混合割合を50%まで増加させると、ln(*C*/*C*<sub>0</sub>)値は小さくなった。更に50%から増加させると、ln(*C*/*C*<sub>0</sub>)値は増加傾向に転じた。従って、50%キトサン混合割合でアニーリングした試料が、未処理試料に比べ約2倍のTCH分解力を有することがわかる。

光照射時と無照射時における電気導電率の差は、未処理試料に比べ、50%キトサン混合割合でアニーリングした試料の方が大きかった。これは、当該試料が高い光励起キャリア濃度を有することを示す。従って、TCH分解力の向上は、炭素あるいは窒素ドーピングにより光吸収量が増加し、それに伴い光励起キャリア密度が増加し、最終的に活性酸素種密度が増加したためと考える。

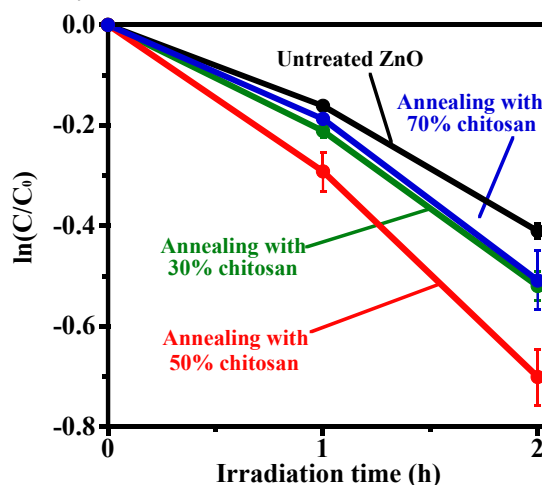


Fig. 1. TCH decomposition of ZnO nanoparticles annealed for 1 h with chitosan at various mixing ratios at 300 °C.

# 走査型電気化学セル顕微鏡を用いた光アノード電極における酸化反応の結晶面依存性に関する研究

## Study of Crystal Facet-dependent Oxide Reaction of Photoanode by Scanning Electrochemical Cell Microscopy

名工大<sup>1</sup>, 名大<sup>2</sup>, 都立大<sup>3</sup>, 金沢大<sup>4</sup>

°平田 海斗<sup>1,2</sup>, 本田 航大<sup>2</sup>, 天野 史章<sup>3</sup>, 福岡 剛士<sup>4</sup>, 高橋 康史<sup>2,4</sup>

NItech<sup>1</sup>, Nagoya Univ.<sup>2</sup>, Tokyo Metropolitan Univ.<sup>3</sup>, Kanazawa Univ.<sup>4</sup>

°Kaito Hirata<sup>1,2</sup>, Kota Honda<sup>2</sup>, Fumiaki Amano<sup>3</sup>, Takeshi Fukuma<sup>4</sup>, Yasufumi Amano<sup>2,4</sup>

E-mail: [hirata.kaito@nitech.ac.jp](mailto:hirata.kaito@nitech.ac.jp)

【背景と目的】 カーボンニュートラルに向けて、太陽光を活用した光触媒による水分解反応が注目されている。その実現には、高効率で光励起された正孔と電子を分離し、表面で触媒反応を起こす必要がある。その一つのアプローチとして、結晶面の制御でキャリアを分離・蓄積する方法が挙げられる。しかし、それらキャリアが触媒反応に直接寄与するかなどは未解明であり、結晶面レベルで光触媒反応を直接解析する必要がある。

【実験方法】 本研究では、先鋭化したガラスピペットで表面に液滴を形成し、電気化学イメージングができる走査型電気化学セル顕微鏡 (SECCM) (図 1a) を用いて、結晶面が制御された光触媒電極を解析した。作用極 (測定試料) には、代表的な n 型半導体光触媒である  $\text{TiO}_2$  多結晶を用いた。また、電解液 (リン酸緩衝液 + 犠牲材  $\text{SO}_3^{2-}$ ) と参照極 ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) を充填したガラスナノピペット (先端直径 100 nm) を探針として用いた。光照射下 (波長: 365 nm) で SECCM 計測を行い、形状像・電流像を同時取得した。

【結果および考察】 図 1b, c に、犠牲材有無で SECCM 計測した際の電流像を示す。犠牲材無し (図 1b) では、電流値が  $\{001\} > \{110\}$ 、犠牲材有り (図 1c) では、 $\{001\} > \{110\}$  とそれぞれ全く逆の傾向を示した。犠牲材無しでは、酸素発生反応 (OER) を計測しており、四電子反応と遅く、表面反応律速を反映した傾向が得られる。一方、犠牲材有りでは、 $\text{SO}_3^{2-}$  の酸化反応を計測しており、二電子反応であることから迅速に表面反応が生じ、表面反応律速や再結合を抑制できる。よって、比較的キャリア特性を反映した活性序列が得られ易い。これらの結果から、 $\{001\}$  は、固液界面での表面反応が高効率であるのに対し、 $\{110\}$  は、キャリアダイナミクスが効率的であると考察する。このように本手法は、光触媒を効率的に解析でき、その反応機構を理解する上でも有効である。今後、この結果を元に SECCM を用いた光触媒反応の局所解析を進めて行くことで、局所的な構造を有効活用した光触媒材料開発の設計指針に繋がると期待する。

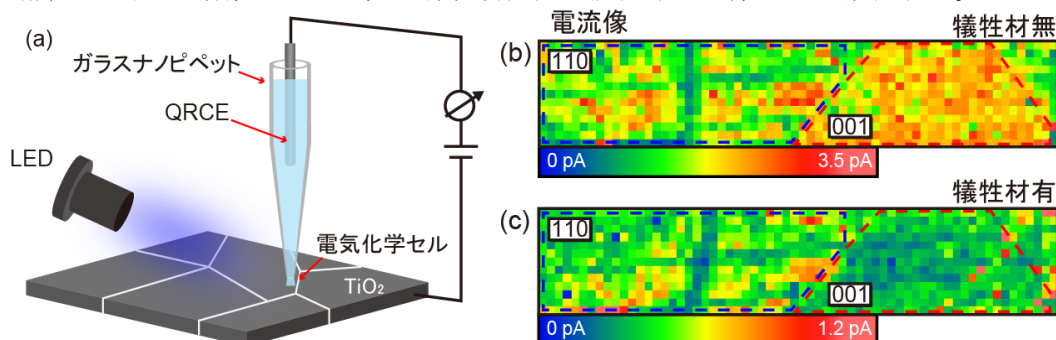


Figure1: (a) SECCM setup. (b, c) SECCM images of  $\text{TiO}_2$  with and without hole scavenger.

# 電界効果トランジスタ型 MoO<sub>x</sub>/グラフェン複合ガスセンサを用いたセンシング特性の電界効果依存性

## Field Effect on Sensing Properties of MoO<sub>x</sub>/Graphene Hybrid Field Effect Transistor Gas Sensor Devices

京工繊大<sup>1</sup>, NIMS<sup>2</sup>, 阪大<sup>3</sup>, °(M1)岡西 音哉<sup>1</sup>, 桂 章皓<sup>1</sup>, 廣瀬 由紀子<sup>1</sup>, 永村 直佳<sup>2</sup>, 小野 亮生<sup>3</sup>, 植村 隆文<sup>3</sup>, 菅原 徹<sup>1</sup>

KIT<sup>1</sup>, NIMS<sup>2</sup>, UOsaka<sup>3</sup>, °Otoya Okanishi<sup>1</sup>, Akihiro Katsura<sup>1</sup>, Yukiko Hirose<sup>1</sup>, Naoka Nagamura<sup>2</sup>, Takao Ono<sup>3</sup>, Takafumi Uemura<sup>3</sup>, Tohru Sugahara<sup>1</sup>

E-mail: sugaharathr@kit.ac.jp

### 【緒言】

呼気中に含まれる揮発性有機化合物 (VOC) ガスの含有量は、代謝状態や疾患を反映する次世代バイオマーカーとして注目されている。そのため、VOC を高感度かつ簡便に非侵襲で検出する技術は未来の健康診断として期待されている<sup>[R1]</sup>。このような背景から酸化物ナノ半導体材料を利用した VOC ガスセンサは、堅牢で小型かつ高感度なセンサとして注目され、盛んに研究が進められている。しかし、酸化物半導体センサはインピーダンスが高く、消費電力が大きいという課題がある。当研究 Gr. では、様々な VOC ガスに反応する酸化モリブデンナノ構造薄膜(MoO<sub>x</sub> ナノロッドアレイ)に、優れた電気伝導性のグラフェンをハイブリッドしたガスセンサを作製している。この低次元材料ハイブリッドガスセンサ(Hyb.ガスセンサ)は、各種 VOC ガスの検出感度を維持したまま低いインピーダンスを実現している<sup>[R2]</sup>。本研究では、電界効果トランジスタ(FET)構造のハイブリッドガスセンサを作製し、ゲート電圧を制御しながら各種 VOC ガスの応答特性における電界効果の依存性を詳細に検討した。

### 【実験方法】

酸化膜付き(厚さ 290 nm)Si 基板(19×13 mm)に、フォトリソグラフィにより Au 対向電極(電極間隔 10 μm、電極幅 100 μm)を配線し、82 個のデバイスを集積した。得られたデバイス基板上に化学気相成長法(CVD)で成膜されたグラフェンを転写した後、酸化モリブデンナノ構造薄膜の前駆体溶液をスピコートで塗布し 400 °C に加熱した電気炉で 15 分間焼成することで、FET 型 Hyb.ガスセンサを作製した。この前駆体溶液は、モリブデン酸ビスアンモニウムとクエン酸を N,N-ジメチルホルムアミドの溶媒に化学量論比で秤量し混合した。作製した FET 型 Hyb.ガスセンサデバイスに対して、-15 V ~ +15 V のゲート電圧を 5 V 刻みに印加しながら、各種 VOC (EtOH、1-PrOH、2-PrOH) の電気的応答を測定し、センサ特性の電界効果依存性を評価した。

### 【結果と考察】

図 1(a)は、FET 型 Hyb.ガスセンサの異なるゲート電圧に対して EtOH ガス(1098 ppm)のセンサ応答特性を示している。FET 型 Hyb.ガスセンサは、グラフェンの優れたキャリア伝導性により、従来の MoO<sub>x</sub> ガスセンサ(~10<sup>8</sup> Ω)と比較して、極めて低抵抗(~10<sup>3</sup> Ω)を示した<sup>[R2]</sup>。また、正のゲート電圧を印加した時、抵抗値が増大し(p 型伝導)、負のゲート電圧を印加した際は、抵抗値が減少する(n 型伝導)ガス応答が観察された。さらに、ゲート電圧の絶対値の増加に伴って感度が増大しており、電界効果によってグラフェンのキャリア伝導性および MoO<sub>x</sub> の反応性を増幅できる可能性が示唆された。図 1(b)は、EtOH、1-PrOH、2-PrOH に対して感度のゲート電圧依存性を示している。ゲート電圧の絶対値の増加に伴い、各 VOC ガスに対して感度の増分に差異が観察された。この結果から、電界効果により FET 型 Hyb.ガスセンサの感度を自在に増幅し、VOC ガスを識別可能なことが示された。

[R1] P. Sadeghi et al., *Sensors* 24, 7263 (2024).

[R2] T. Sugahara et al., *ACS Appl. Eng. Mater.* 3, 1094–1105 (2023).

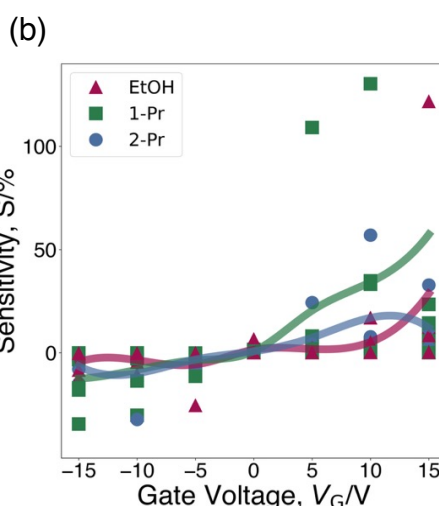
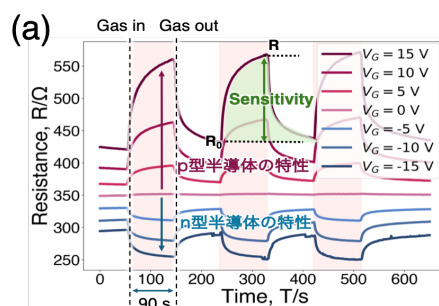


Fig.1 (a) The resistance response of the MoO<sub>x</sub>/Graphene hybrid gas sensor at various gate voltages with switching in ambient air/target gases. (b) The sensitivity of the sensor as a function of various gate voltage at 300 °C for each VOC: EtOH (503 ppm), 1-PrOH (512 ppm), and 2-PrOH (502 ppm).



# ナノ材料応用に向けたトポロジカルデータ解析による 表面構造の定量的評価

Quantitative Evaluation of Surface Structures for Nanomaterial Applications via Topological Data Analysis

京工繊大<sup>1</sup>, 阪大産研<sup>2</sup>, 東北大 AIMR<sup>3</sup> ○(B)高塚 和夏<sup>1</sup>, 廣瀬 由紀子<sup>1</sup>, 南谷 英美<sup>2</sup>,  
赤木 和人<sup>3</sup>, 菅原 徹<sup>1,2</sup>

Kyoto Inst. Tech.<sup>1</sup>, SANKEN<sup>2</sup>, Tohoku Univ.<sup>3</sup>

○Nodoka Takatsuka, Yukiko Hirose<sup>1</sup>, Emi Minamitani<sup>2</sup>, Kazuto Akagi<sup>3</sup>, Tohru Sugahara<sup>1,2</sup>

E-mail: gaozhonghexia@gmail.com

## 【緒言】

触媒、電池、センサなど、表面・界面の化学反応を利用する機能性材料の性能は、ナノスケールの微細構造に依存する。例えば、ガスセンサでは、ナノ構造薄膜の表面エネルギーや比表面積が重要な指針となる。微細構造が性能に与える影響を理解するには、ナノ材料の表面形態を定量評価する手法が求められる。しかし、従来の手法では、基板に実装されたナノ材料表面の解析は、走査型電子顕微鏡(SEM)像などを用いた手作業による主観的なものであり、複雑な構造の特徴を十分に定量化できなかった。

本研究では、ナノ材料表面の複雑な特徴を定量化し、微細構造の形態を分類・評価するため、トポロジカルデータ解析の手法であるパーシステントホモロジー(PH)を導入した。PH解析により、ナノ材料表面の SEM 像から位相的特徴情報を抽出し、得られた特徴ベクトルを主成分分析(PCA)と組み合わせることで形態差を可視化する。本研究により、従来困難であったナノ構造の客観的な分類と、機能特性との相関解析を実現する。

## 【実験方法】

有機金属分解法により、多様な形態を持つ酸化モリブデン(MoO<sub>x</sub>)ナノ構造薄膜を作製し、材料表面の FE-SEM 像(×50000)を複数箇所から取得した(Fig.1i)<sup>1</sup>。FE-SEM 像の輝度分布を正規化した後、輝度空間にレベルセット法(sub-level)を適用して PH 解析し 0 次・1 次のホモロジー群を計算した。得られたパーシステント図(PD)をパーシステント画像(PI)へ変換し、この PI を特徴ベクトルとして PCA を行うことで、データの次元を圧縮し、主要な特徴情報を抽出した(Fig. 1ii)。各主成分の寄与率と PI 空間上での係数分布を解析し、第 1 主成分(PC1)・第 2 主成分(PC2)の重みが大い領域(=分類性能に寄与する PD の領域)を特定した(Fig. 2)。

## 【結果と考察】

主成分空間において、薄膜試料が形態的特徴に基づき明確にクラスタリングされたことから、本解析は PH 解析で抽出された特徴ベクトルの主要な特徴を捉える上で有効である(Fig. 1ii)。1 次ホモロジー情報に対する PC1 と PC2 の累積寄与率は 73%と十分に高い値であり、PH 解析で得られた特徴ベクトルは、表面ナノ構造の微細な差異を的確に捉えている。さらに、各主成分に対して寄与の大きい PI 空間領域を可視化すると、PC1 は表面の局所的な凹凸構造(Fig. 2i)を、PC2 は試料表面の深く安定した細孔構造(Fig. 2ii)を反映している。これは、手作業では困難であったナノ構造の詳細な形態的特徴を数理的に分離し定量化できている。PCA で得られた主成分スコアは、比表面積を代替する指標や機能性材料の特性を説明する有効な記述子として活用できる。

以上の成果は、分子センシングにおいて、吸着脱離の差異を引き起こす構造的要因を理解する上で、定量的指標となる。

Ref. 1) Hirose, *et al Mater. Chem. Frontiers*, 2021, 5, 386, (2021), 2) Ibid., *Nano-Str. & Nano-Ob.* 33, 2023, 100947 (2023).

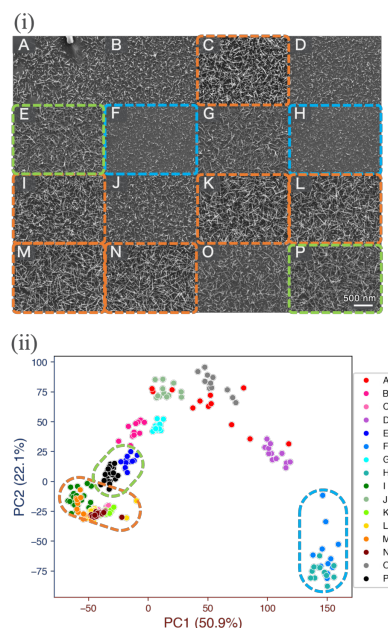


Fig. 1 (i) The FE-SEM images of various MoO<sub>x</sub> nano-structure with normalized brightness distribution. (ii) The PCA mapping of feature vectors from 1st order homology PDs.

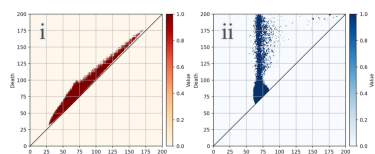


Fig. 2. Loading plot indicating which 1st order homology PI regions contribute most strongly from (i)PC1 and (ii)PC2.

ガスセンサ応用に向けたナノギャップ電極による  
酸化物半導体  $\text{WO}_3$  ナノ粒子の電気特性評価

Research on the electrical characteristics of oxide semiconductor  $\text{WO}_3$  nanoparticle  
using nanogap electrode for gas sensor applications

東大院工<sup>1</sup>, 阪大産研<sup>2</sup> ○(M2)藤岡諒<sup>1</sup>, 村山さなえ<sup>2</sup>, 小本祐貴<sup>2</sup>, Sankar Ganesh Ramaraj<sup>1</sup>,  
山原弘靖<sup>1</sup>, 谷口正輝<sup>2</sup>, 田畑仁<sup>1</sup>

School of Eng., Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, Sanken, Osaka Univ.<sup>2</sup> ○Ryo Fujioka<sup>1</sup>, Sanae Murayama<sup>2</sup>, Yuki  
Komoto<sup>2</sup>, Sankar Ganesh Ramaraj<sup>1</sup>, Hiroyasu Yamahara<sup>1</sup>, Masateru Taniguchi<sup>2</sup>, Hitoshi Tabata<sup>1</sup>

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

ガスセンサ技術は環境モニタリング・食品品質管理・医療・ヘルスケア・個人認証セキュリティなど、様々な領域で応用され我々の生活に欠かせない。医療・ヘルスケア分野での健康モニタリングには、安価で小型ポータブル、高感度(サブ ppb レベル)なガス検知デバイスが求められている。半導体式ガスセンサは小型化可能な高感度ガスセンサとして精力的に研究されている[1, 2]。酸化物表面に吸着した酸素イオンとターゲットガス分子間の電荷授受・酸化還元反応のメカニズムのため、原理的に空乏層幅に匹敵するナノ構造においてセンサの高感度化が期待される[3]。

本研究では、高感度ガスセンサ実現に向けて、ナノギャップ電極と n 型の酸化物半導体  $\text{WO}_3$  ナノ粒子を組み合わせたセンサデバイスの特性を明らかにすることを目的としている。 $\text{WO}_3$  ナノ粒子は糖尿病・脂質代謝と相関があるアセトンに対して高感度に抵抗変化することが知られている[4]。センサデバイスの作製には、30 nm、50 nm、100 nm のギャップを有するナノギャップ電極を用いた。これらのナノギャップ電極は、基板上に電子線リソグラフィ法を用いて電極パターンを描画した後、高周波マグネトロンスパッタ法により Ti/Pt/Ti(厚さ 2 nm/10 nm/2 nm)を製膜後リフトオフすることで作製した(Fig.1 (a))。その後、1 mL のエタノールで 8.3 mg の  $\text{WO}_3$  ナノ粒子(粒径 7.3 nm)を希釈、デバイスに滴下し、ナノ粒子を分散させた(Fig.1 (b))。半導体パラメータアナライザを用いて、作製したセンサデバイスの I-V 特性計測を行った。Fig.1 (c)に、30 nm 間隔のナノギャップ電極に  $\text{WO}_3$  ナノ粒子を滴下後の大気圧下、室温での I-V 特性を示す。I-V 特性は非対称・非線形な応答を示し、ナノ粒子と電極界面のショットキー接合が寄与していることが示唆される。ナノギャップ幅を小さくすることにより、デバイス全体のインピーダンスに対してショットキー障壁の寄与が大きくなることが予想される。発表では、 $\text{WO}_3$  ナノ粒子を滴下前後、また温度変化に対する電気特性の変化、揮発性有機化合物(VOCs)に対するガス応答について議論する。

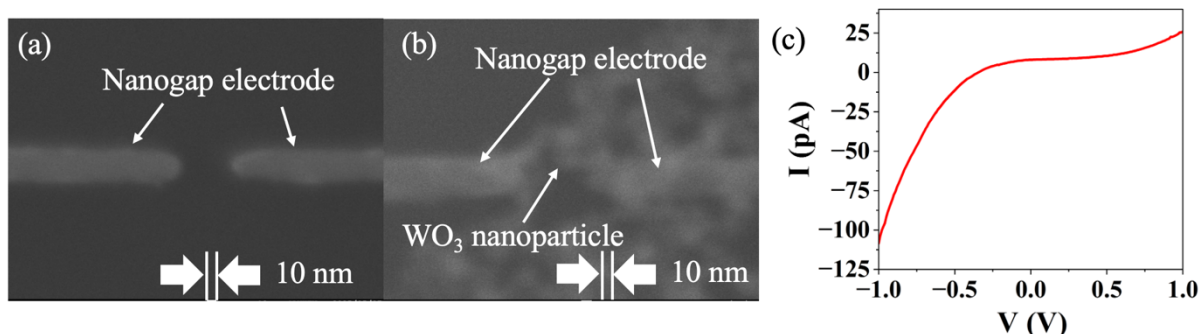


Figure 1 (a) SEM image of 30 nm nanogap electrode. (b) SEM image of nanogap electrode after the drop of  $\text{WO}_3$  nanoparticles. (c) I-V characteristics measured after the drop of  $\text{WO}_3$ .

[1] Li, Y., et al., *Microsystems and Nanoengineering*, vol. 9 (2023).

[2] Asri, M. I. A., et al., *IEEE Sensors Journal*, vol. 21 18381–18397 (2021).

[3] Park, J., et al., *ACS Omega*, vol. 6, 21284-21293 (2021)

[4] Allzadeh, N., et al., *IEEE Sensors Journal*, vol. 20, 5-31 (2020).

謝辞：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、AMED の課題番号 JP22zf0127006、JSPS 科研費 JP20H05651、JP22K18804、JP23H04099 の助成を受けたものです。



# 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に 対する溶質吸着の影響 —大気中光電子収量分光法を用いた新たな評価方法の提案—

Effect of solute adsorption on surface energy level of valence band maximum of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$   
particles dispersed in aqueous solution  
:an approach using photoemission yield spectroscopy in air.

都産技研<sup>1</sup> ○木下真梨子<sup>1</sup>, 柳田さやか<sup>1</sup>, 染川正一<sup>1</sup>

Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute<sup>1</sup>,

○Mariko Kinoshita<sup>1</sup>, Sayaka Yanagida<sup>1</sup>, Shoichi Somekawa<sup>1</sup>

E-mail: [kinoshita.mariko@iri-tokyo.jp](mailto:kinoshita.mariko@iri-tokyo.jp)

水溶液中の粒子の表面電位は、表面官能基の解離や溶質分子の吸着により変化する。水中の表面電位の評価は、粉体を電極化したうえでの電気化学測定が一般的であり、分散状態での評価は難しい。いっぽうで半導体微粒子を光触媒として利用する場合、水に分散させることが多い。光触媒の酸化力に影響する価電子帯上端のエネルギー ( $E_v$ )、還元力に影響する伝導帯下端のエネルギー ( $E_c$ ) 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。このシフトしたエネルギー位置の測定は、光触媒の反応性を議論するうえで有用である。我々は、水中に分散した半導体微粒子表面の  $E_v$  の測定が、大気中光電子収量分光法により可能であることを報告してきた。

本研究では  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子を 100 mM 塩化カリウム水溶液に分散させた系で実験を行った。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子の  $E_v$  は、図 1 の赤点のように pH に対して直線的に変化した。これは表面官能基の解離状態の変化のためと推察される。この分散液に *p*-ニトロフェノールを溶解させると、 $E_v$  が低下した (橙点)。また、*p*-メトキシフェノールを溶解させると、 $E_v$  が上昇した (青点)。これは表面に双極子の向きをそろえた溶質分子の吸着層が形成されたためと考えられる。また図 2 のように、一定の pH で溶質分子の吸着量と  $E_v$  の変化量の関係を調べたところ、両者には相関がみられた。

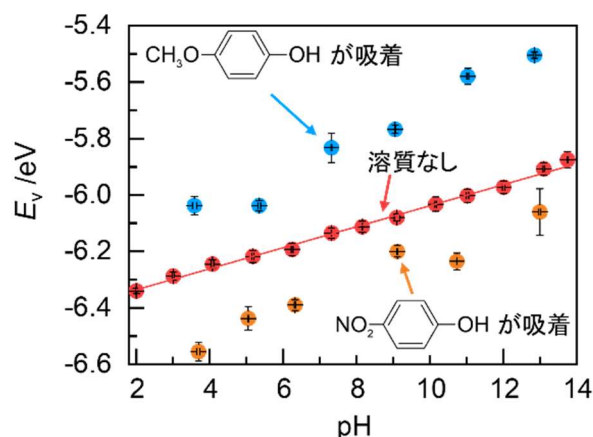
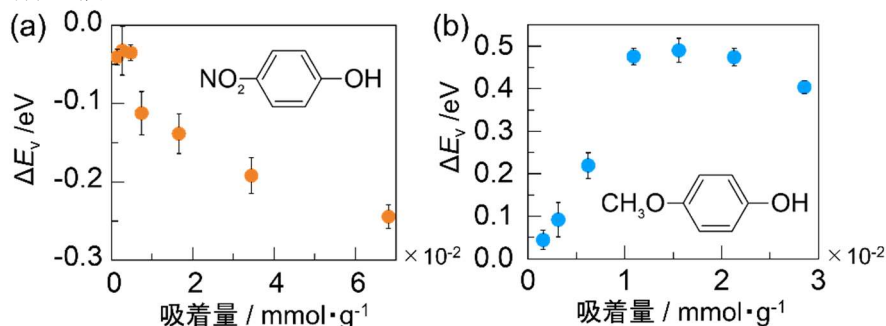


図 1 100 mM KCl 水溶液中に分散した  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子表面の  $E_v$  と pH の関係 (赤)。および、水溶液に 50 mM の溶質を含んだ場合の  $E_v$  (橙、青)。

図 2 溶質が吸着した際の  $E_v$  の変化量 ( $\Delta E_v$ ) と吸着量の関係。(a) *p*-ニトロフェノール (pH: 6.4-7.2)、(b) *p*-メトキシフェノール (pH: 7.3)。



## 水素雰囲気中アニールによる酸化チタン薄膜の酸素欠損生成と光触媒活性の相関

### Correlation between oxygen deficiency generated in titanium oxide thin films by annealing in a hydrogen atmosphere and their photocatalytic performance

名古屋工業大学工学専攻応用物理プログラム<sup>1</sup> 地方独立行政法人 神奈川県立産業技術総合研究所<sup>2</sup>

○(M2) 森山 滉大<sup>1</sup>, 田村 蒼汰<sup>1</sup>, 田中 琉平<sup>1</sup>, 落合 剛<sup>2</sup>, 田村 友幸<sup>1</sup>, 本田 光裕<sup>1</sup>

E-mail: k.moriyama.812@stn.nitech.ac.jp

光触媒とは、光照射によって化学反応を促進する物質である。1972年に本多健一・藤嶋昭により酸化チタンの光触媒効果が発見されて以来、高い活性を有するアナターゼ型酸化チタンの基礎と応用研究が盛んに進められている。[1] 近年では、光触媒活性の向上を目的として、結晶構造と欠陥・表面状態の制御が行われている。特に酸素欠損は電子状態やキャリアの挙動に大きく影響を与え、光吸収効率や反応性の向上に寄与することが報告されている。[2] 本研究では不純物準位の中でも酸素欠損準位に注目した。酸化チタン薄膜をアニール処理し、酸素欠損の制御による光触媒活性への影響をメチレンブルーの褪色実験から評価した。

酸化チタン薄膜は、マグネトロンスパッタリングによる成膜により作製された。酸素欠損状態を制御するために、成膜後の基板に対し水素雰囲気中アニールを行った。その際、昇温時間を40分、アニール時間を1時間で固定し、水素流量を40, 150 sccm、アニール温度を300, 400, 500°Cと変化した。成膜した薄膜は、フォトルミネッセンス(PL)分光やXRDにて分析を行い、PL分光で得られたスペクトルはガウス関数でフィッティングを行った。薄膜の光触媒活性は、メチレンブルーの褪色実験により評価を行った。

Fig. 1 にアニール処理を施した薄膜のPLスペクトルを示したグラフを示す。それぞれの波長領域の信号はF、F<sup>+</sup>センター、表面欠損に対応している。F、F<sup>+</sup>センターとは、酸素空孔にトラップされた電子対が生成する状態のことである。[3] Fig. 1 からアニール温度が高くなると、欠損準位のPL強度が大きくなり、水素流量が高くなるとFセンターのPL強度が大きくなることが観察された。また、メチレンブルーの褪色実験から薄膜の光触媒活性に対し、F<sup>+</sup>センターが正の相関、Fセンターが負の相関を持つことが確認された。この現象は、FセンターがF<sup>+</sup>センターに比べ電子数が多いため、励起電子と正孔の再結合が起こりやすく、光触媒活性が低くなることから起こるものだと考える。

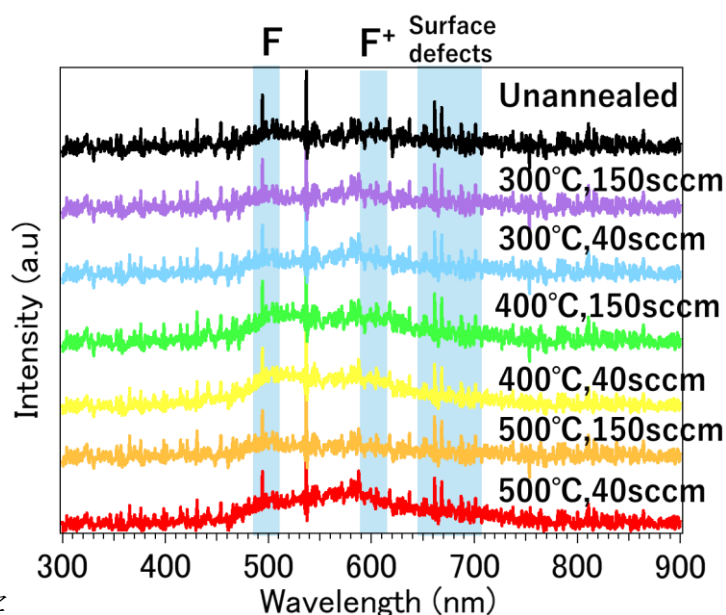


Fig. 1 アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> の PL スペクトル

#### - Reference

- [1] A. Fujishima, K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *nature*, vol. 238, pp. 37-38, 1972.
- [2] X. Pan, M. Yang, X. Fu, *et al.*, "Defective TiO<sub>2</sub> with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications", *Nanoscale*, vol. 9, p. 3601, 2013.
- [3] L. Chetibi, T. Busko, N. P. kulish, *et al.*, "Photoluminescence properties of TiO<sub>2</sub> nanofibers", *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 19, p. 129, 2017.

# チタン酸リチウム結晶粒子内部における二相分離の考察

## Facile formation of two-phase domains in a single crystalline $\text{Li}_{7-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ particle

産総研<sup>1</sup> 日沼 洋陽<sup>1</sup>, °橋田 晃宜<sup>1</sup>  
 AIST<sup>1</sup> Yoyo Hinuma<sup>1</sup>, °Mitsunori Kitta<sup>1</sup>  
 E-mail: m-kitta@aist.go.jp

### 【はじめに】

充放電過程で二相共存反応を示す電池活物質は、電圧プロファイルが平坦であり、エネルギー効率が高いことから、興味深い。正極材料である  $\text{LiFePO}_4$  と負極材料である  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) は、それぞれ二相共存系の材料として良く知られているが、その充放電特性は異なっている。例えば  $\text{LiFePO}_4$  には、特定の条件におけるメモリー効果の発現が確認されているが、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  に関してメモリー効果は知られていない。このような差異は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  の結晶内部における二相分離 ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  /  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) 形成の容易さに起因すると考えられる。本研究では透過電子顕微鏡による単結晶観察と、計算科学シミュレーションの連携により、上記二相分離状態の結晶内ドメインサイズについて考察した。[1]

### 【実験】

$\text{TiO}_2(110)$  単結晶を水酸化リチウムと共に  $800 \sim 850^\circ\text{C}$  で 12 時間以上焼成し、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(100)$  試料を作製した。本試料へ電気化学的にリチウムを吸蔵した後、大気中で部分的にリチウムを脱離させ、走査透過電子顕微鏡 (STEM, TITAN<sup>3</sup>™ G2 60-300, FEI) にて観察した。二相ドメインは、電子エネルギー損失分光 (EELS) によるスペクトラムイメージングによって可視化した。

計算科学シミュレーションでは、 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  相のスーパーセル ( $1 \times 1 \times 3$ ) 結晶構造モデルから Li を部分的に脱離させ ( $\text{Li}_{7-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $0 < x < 3$ )、多様な構造に対するエネルギー値を Matlantis package を用いた、ニューラルネットワークポテンシャル (NNP) により見積もった。さらに VASP code を用いた第一原理計算シミュレーションにより、再安定構造に対するエネルギーを定量評価した。

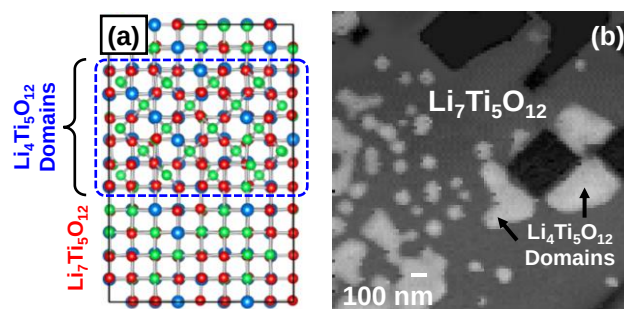
### 【結果と考察】

計算シミュレーションと STEM-EELS スペクトラムイメージングの結果を図 1 にまとめた。図 1(a) には  $\text{Li}_{5.625}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (Li 脱離量  $x = 1.375$ ) 結晶格子でシミュレートされた再安定構造を示した。スーパーセルサイズ内で  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ドメインと  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ドメインに相分離した構造が再安定であると考えられた。つまり LTO では、数 nm の結晶格子内レベルでも二相分離が起こりうると考えられた。

単結晶 LTO の STEM-EELS マッピングを図 1(b) に示した。図中では  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  /  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  の両相をそれぞれ明暗のコントラストで示した。単結晶内部にサイズが 100 nm 以下の相ドメインが形成されていることが分かる。実験的に確認された相ドメインの最小サイズは 50 nm 程度であるが、計算シミュレーションではさらに微小なドメインの形成も示唆されている。LTO において微小な二相分離が起こりうる理由については、今後さらに検討する必要がある。

### 【参考文献】

[1] Y. Hinuma and M. Kitta ACS Appl. Energy Mater. 2025 in press.



**Figure 1** Simulated model of  $\text{Li}_{5.625}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  lattice of most stable structure. (b) STEM-EELS mapping of single crystalline  $\text{Li}_{7-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  specimen.

# 酸化物半導体ナノ構造／NiO ヘテロ接合のイオンセンサ性能について

## On Ion Sensor Performance of Oxide Semiconductor Nanostructure/NiO Heterojunction

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

酸化物半導体化学センサは小型化や集積化が容易なため、体液等の液中イオンの日常的なモニタリング応用に期待されるが、室温でのセンサ感度と分子選択性に課題がある。酸化物半導体センサの室温での高感度化にナノ構造やヘテロ接合などの表面改質が効果的である一方[1], 低コスト化に向けそれらのプロセスの簡素化が必須である。我々は金属板の加熱により形成した酸化物半導体ナノ構造の液中イオン検知への有効性を報告した[2, 3]。本研究では、加熱と溶液プロセスを用いて酸化物半導体ナノ構造／NiO ヘテロ接合を形成し、そのイオンセンサ性能を評価した。

図 1(a)に NiO 粒子を有する酸化物半導体イオンセンサの模式図を示す。Cu (厚さ 0.1 mm) または Zn (厚さ 0.3 mm) 板を純水で超音波洗浄後、電気炉を用いて大気中で 600°C, 5 時間で加熱することにより、酸化物半導体ナノ構造を金属板上に形成した。その後、2 ml のエタノール液中に 4 mg の Ni(OH)<sub>2</sub> 粒子を分散させたコロイド溶液に金属板表面を浸漬、同条件で加熱して NiO 粒子を蒸着した。図 1(b)に CuO<sub>x</sub> ナノワイヤまたは ZnO ナノ多孔質と NiO 粒子の表面画像を示す。最後に Ag 電極を導電性ペーストにより塗布し、イオンセンサを作製した。センサ性能は、温度 30°C にて、表面に 100  $\mu$ l のナトリウムイオン (Na<sup>+</sup>) 液体を滴下と除去した際の電流変化より評価した。

図 2 に 1–200 ppm 濃度の Na<sup>+</sup> 溶液をセンサ表面に滴下した際の、初期 ( $I_{\text{Init}}$ ) と測定中 ( $I_{\text{Meas}}$ ) の電流比の時間応答を示す。CuO<sub>x</sub> センサの電流は 50 ppm 濃度以下の Na<sup>+</sup> 溶液滴下後に減少、それ以上の濃度では増加し、CuO<sub>x</sub>/NiO センサの電流は Na<sup>+</sup> 溶液滴下後に増加した。Na<sup>+</sup> 溶液に対して、CuO<sub>x</sub>/NiO センサは CuO<sub>x</sub> センサよりも大きな電流変化を示した。対照的に、ZnO と ZnO/NiO センサの電流は Na<sup>+</sup> 溶液滴下後に増加し、その増加量は 50 ppm 濃度以下では ZnO センサの方が大きく、それ以上ではどちらも同程度であった。Na<sup>+</sup> 溶液濃度の増加に伴い、全てのセンサの電流値は増加した。p 型 CuO<sub>x</sub> または n 型 ZnO と p 型 NiO とのヘテロ接合は、それらの Na<sup>+</sup> 溶液センサ感度に対してそれぞれ特異的な影響を及ぼすことが示唆された。また電流変化の飽和に要したセンサの応答時間は、NiO 粒子の有無に関わらず Na<sup>+</sup> 濃度に対して増加した。これらのイオンセンサを利用した液中の他のイオン溶液の検知やイオン種の識別性能について、当日報告する。

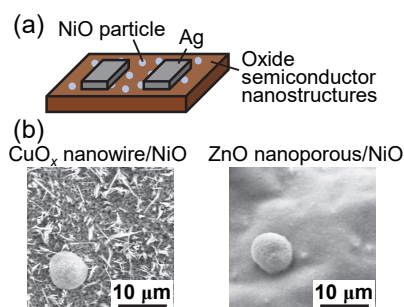


Fig. 1 (a) Schematic diagram of ion sensor. (b) Scanning electron microscopy images.

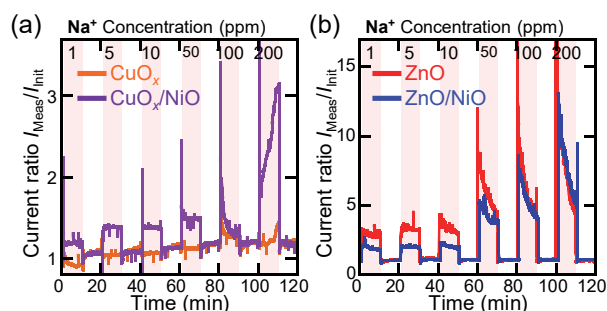


Fig. 2 Time responses of (a) CuO<sub>x</sub> and CuO<sub>x</sub>/NiO and (b) ZnO and ZnO/NiO sensors for Na<sup>+</sup> solutions.

【謝辞】 本研究が科学研究費補助金 25K17651 によったことを記し、敬意を表します。

【参考文献】[1] P. M. Bulemo, *et al.*, Chem. Rev., **125**, 4111 (2025). [2] Y. Kimura and H. Tohmyoh, IEEE Sens. Lett., **7**, 2001404 (2023). [3] Y. Kimura and H. Tohmyoh, ACS Omega, in press (2025).



# RF マグネトロンスパッタリング法により成膜した DUV-LED コンタクト層用 $\text{MoO}_x$ の評価

## Evaluation of $\text{MoO}_x$ for DUV-LED contact layer using RF magnetron sputtering

<sup>1</sup>名大院工, <sup>2</sup>名大 IMaSS, <sup>3</sup>名大 D センター, <sup>4</sup>名大高等研究院

○柴田 一翔<sup>1</sup>, 久志本 真希<sup>1</sup>, 本田 善央<sup>2,3,4</sup>, 天野 浩<sup>2,3,4</sup>

<sup>1</sup>Nagoya Univ., <sup>2</sup>IMaSS Nagoya Univ., <sup>3</sup>D Center Nagoya Univ., <sup>4</sup>IAR Nagoya Univ.

○K. Shibata<sup>1</sup>, M. Kushimoto<sup>1</sup>, Y. Honda<sup>2,3,4</sup>, and H. Amano<sup>2,3,4</sup>

E-mail: shibata.kazuto.b1@s.mail.nagoya-u.ac.jp

【背景と目的】AlGaIn 系深紫外 LED は、深紫外光源としてウイルスの不活性化や殺菌、有機物の分解など幅広い応用が期待されている。波長 270 nm の AlGaIn 系深紫外 LED の課題として、外部量子効率が約 10%と非常に低いことが挙げられる。その要因の一つは、p 型 AlGaIn 層とのコンタクトのために用いられる p-GaN 層や電極金属が紫外光を吸収するため、光取り出し効率が低下することである<sup>1)</sup>。したがって、深紫外光を透過・反射しつつ、p 型 AlGaIn 層と良好な電気接触を実現するコンタクト構造の開発が求められている。p 型 AlGaIn は仕事関数が非常に大きく(5.1eV~6.0eV)、多くの金属との接合において大きなポテンシャル障壁を持つ。本研究では、仕事関数が大きい遷移金属酸化物である酸化モリブデン( $\text{MoO}_x$ )に着目した。 $\text{MoO}_x$  は複数の酸化状態を取り、 $\text{Mo}^{4+}$ から  $\text{Mo}^{6+}$ までの価数に応じて  $x=0$  で 4.2eV、 $x=2$  で 5.5 eV<sup>2)</sup>、 $x=3$  で 6.6 eV 以上<sup>3)</sup>と異なる仕事関数を示す。 $\text{MoO}_x$  と紫外光反射率が高い Al を組み合わせることで、コンタクト特性と反射率を両立する AlGaIn 系深紫外 LED のコンタクト層の候補となりうる。本研究では、RF スパッタリング法で  $\text{MoO}_x$  薄膜を成膜・評価し、成膜条件に対する薄膜の組成およびコンタクト特性を比較した。

【実験方法】c 面サファイア基板上に 4  $\mu\text{m}$  の u-GaN、1  $\mu\text{m}$  の p-GaN、および Mg を  $8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  ドープした p<sup>+</sup>-GaN を、MOVPE 法を用いて薄膜成長した。窒素雰囲気中での 700 °C、5 分間の活性化アニールのあと、 $\text{MoO}_x$  薄膜を RF マグネトロンスパッタ法を用いて室温で成膜した。ターゲットに  $\text{MoO}_3$  を使用し、Ar ガス流量を 50 sccm とした。O<sub>2</sub> ガス(50 sccm)導入の有無と、入力パワーを 20W から 200W の範囲で変化させた水準を用意した。Al/Ti/Au 電極の TLM パターンを形成したコンタクト特性評価を行った。また、X 線光電子分光法(XPS)により  $\text{MoO}_x$  の組成分析を行った。

【実験結果】Fig.1 に異なる入力パワーに対する I-V 特性を示す。低入力パワーで低い抵抗値が達成できている原因は、原子が p-GaN 表面に衝突する際の運動エネルギーが減少し、スパッタダメージが抑制されたためであると考えられる。また酸素ガス導入の結果、抵抗が増加した。これは、Fig.2 の XPS 組成分析結果が示すように成膜時の酸素ガス導入により  $\text{MoO}_x$  の Mo 価数が変化したためであると考えられる。この結果は、成膜条件による Mo の価数制御を行うことで、 $\text{MoO}_x$  を AlGaIn 系深紫外 LED に適した p 型コンタクト構造として利用できる材料とすることができると示唆する。

【謝辞】本研究は環境省「革新的な CO2 型感染症対策技術等の実用化加速のための実証事業」に関するものである。

【参考文献】[1] Takayoshi Takano *et al.*, Appl. Phys. Lett. **45**, 031002(2017) [2] Kim Ye Won *et al.*, J. Mater. Chem. **10**, 12957-12965 (2022) [3] Yuzheng Guo *et al.*, Appl Phys. Lett. **105**, 222110(2014)

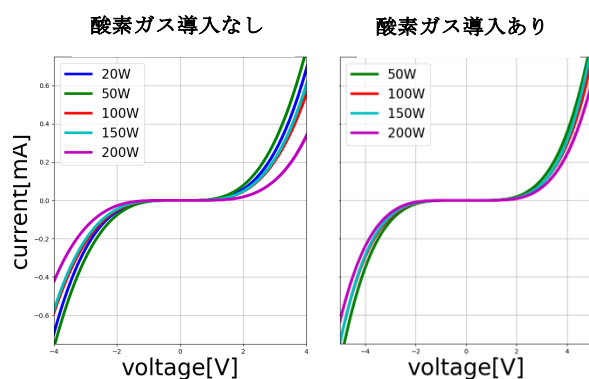
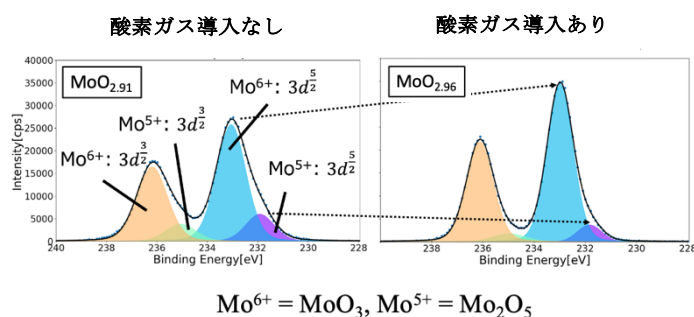


Fig. 1 電極間距離 10 $\mu\text{m}$  での  
I-V 測定結果



$\text{Mo}^{6+} = \text{MoO}_3$ ,  $\text{Mo}^{5+} = \text{Mo}_2\text{O}_5$

Fig. 2 Mo3d スペクトル

## PLD 法による MgO-TiN 固溶体薄膜の作製と物性評価

## The evaluation of physical properties of MgO-TiN solid solution thin film

## prepared by PLD

静大院工<sup>1</sup> ○川口昂彦<sup>1</sup>, 平間 紀希<sup>1</sup>, 坂元尚紀<sup>1</sup>, 脇谷尚樹<sup>1</sup>Shizuoka Univ.<sup>1</sup>, °Takahiko Kawaguchi<sup>1</sup>, Toshiki Hirama<sup>1</sup>, Naonori Sakamoto<sup>1</sup>, Naoki Wakiya<sup>1</sup>

E-mail: kawaguchi.takahiko@shizuoka.ac.jp

化合物半導体は、固溶組成によってバンドギャップと格子定数を制御することで様々な応用を実現している。従来材料である GaAs 系や GaN 系では、稀少元素や毒性の強い元素を用いており、より安全かつ環境負荷の低い材料への代替が望まれている。そこで我々は、非毒性かつ天然に豊富に存在する元素で構成され、互いに非常に近い格子定数をもつ MgO-TiN 固溶体に注目した (MgO: 4.21 Å; TiN: 4.25 Å)。この固溶系では、ワイドギャップ半導体から金属まで、電極材料も含めて幅広くバンドギャップを変化できる。しかしこれまでに MgO-TiN 固溶体の物性は知られておらず、合成の報告自体もほぼ例が無い。本研究ではパルスレーザー堆積(PLD)法を用いてエピタキシャル薄膜として MgO-TiN 固溶体を合成するとともにその物性評価を目的とした。

まずターゲットとして、放電プラズマ焼結(SPS)装置を用いて MgO-TiN 混合未反応焼結体を作製した。Nd:YAG レーザー(266 nm)を用いた PLD 法により、基板温度 700°C、背景真空度  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  Pa、ガスフロー無しの条件で MgO(001)基板上に MgO-TiN 薄膜を作製した。

まず WDS によって薄膜組成を決定した組成を  $(\text{TiN}_{1-y}):(\text{MgO}_{1-z}) = x_F:(1-x_F)$  と定義する ( $0 < x_F < 1$ )。XPS 分析の結果、作製した薄膜はいずれの組成  $x_F$  においても、Mg, Ti, O, N すべてのピークが検出されたため、MgO-TiN 固溶体薄膜が得られたと考えられる。また XRD から、得られた MgO-TiN 薄膜はいずれも MgO(001)基板上でエピタキシャル成長していることが示唆された。

Fig. 2 に異なる  $x_F$  組成の薄膜を作製し抵抗測定を行った結果を示す。どちらの試料でも抵抗の温度依存性は半導体的挙動を示していることが分かる。また、 $\text{TiN}_{1-y}$  組成の増加により抵抗率の絶対値も減少することが示された。当日は、透過率測定によって決定したバンドギャップサイズの組成依存性も含めて、詳細に議論する予定である。

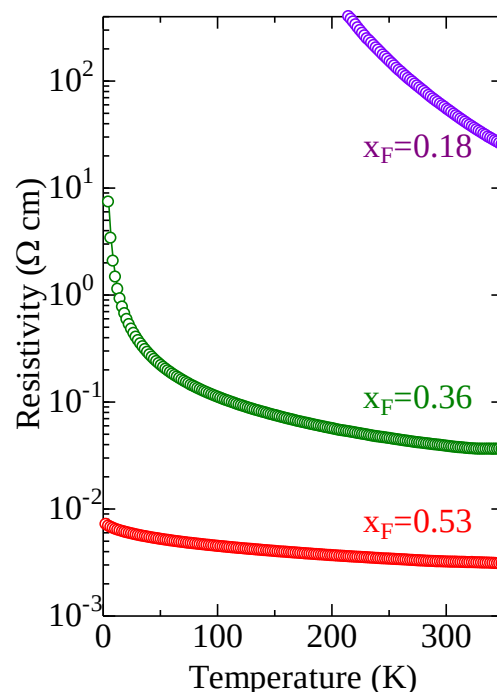


Fig. 1 Temperature dependence of resistivity of MgO-TiN solid solution thin films deposited on MgO (001).

6 Thin Films and Surfaces | Oral presentation : 6.4 Thin films and New materials

## **[7a-N202-1~11] 6.4 Thin films and New materials**

[7a-N202-1]

PLD growth of  $\text{Pb}_2\text{OF}_2$  epitaxial thin films using fluoride targets

○Rion Muraki<sup>1</sup>, Ko Marunouchi<sup>1</sup>, Weikun Zhou<sup>1</sup>, Akira Chikamatsu<sup>2</sup>, Hiromichi Ohta<sup>3</sup>, Tsukasa Katayama<sup>3</sup> (1.IST-Hokkaido U., 2.Ochanomizu U., 3.RIES-Hokkaido U.)

---

[7a-N202-2]

Antiferroelectric behavior in mixed-anion  $\text{Bi}_2\text{TiO}_4\text{F}_2$  by rotation of  $\text{TiO}_3\text{F}_3$  octahedra

○Tsukasa Katayama<sup>1</sup>, Akira Chikamatsu<sup>2</sup>, Motoaki Hirayama<sup>3</sup> (1.Hokkaido Univ., 2.Ochanomizu Univ., 3.RIKEN)

---

[7a-N202-3]

Epitaxial Film Growth of  $\text{LaNiO}_3$  on Zirconia-Buffered Si Substrate and Their Hydrogen-Induced Thermal Switching Properties

○Haruka Zaizen<sup>1</sup>, Hidekazu Tanaka<sup>1,2</sup>, Haobo Li<sup>1,2</sup>, Hiromichi Ohta<sup>3</sup>, Ahrong Jeong<sup>3</sup>, Osamu Nakagawara<sup>4</sup> (1.SANKEN, The Univ. of Osaka, 2.OTRI, 3.RIES, Univ. of Hokkaido, 4.I-PEX Piezo Solutions Inc)

---

[7a-N202-4]

Doping of transition metals in titanium dioxide nanostructured thin films by the MOD method

○YUKIKO HIROSE<sup>1</sup>, Akihiro Katsura<sup>1</sup>, Otoya Okanishi<sup>1</sup>, Wenliang ZHU<sup>1</sup>, Tohru Sugahara<sup>1</sup> (1.Kyoto Inst. of Tech.)

---

[7a-N202-5]

Study on current component analysis at  $\text{Ti}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}_{1.3}/\text{Si}$  interface for tunnel FETs

○(M2)Kenta Ogawa<sup>1,2</sup>, Toyohiro Chikyow<sup>2</sup>, Atsushi Ogura<sup>1,3</sup>, Takahiro Nagata<sup>2,1</sup> (1.Meiji Univ., 2.NIMS, 3.MREL)

---

[7a-N202-6]

Effect of  $\text{H}_2$  Gas Addition on Sputter Epitaxy of Fe-Doped Indium Tin Oxide Films

○Takumi Kado<sup>1</sup>, Toshihiro Nakamura<sup>1,2</sup> (1.Kyoto Univ., 2.ILAS, Kyoto Univ.)

---

[7a-N202-7]

Preparation of ITO and porous  $\text{TiO}_2$  double layers with a microwave heating technique and their application to dye-sensitized solar cells

○Atsuya Takeda<sup>1</sup>, Yuhi Ito<sup>1</sup>, Masayuki Okuya<sup>1</sup> (1.Shizuoka Univ.)

---

[7a-N202-8]

Effect of reduction annealing of ITO film in dye-sensitized solar cells fabricated using microwave heating technique

○Taichi Mizutani<sup>1</sup>, Atsuya Takeda<sup>1</sup>, Masayuki Okuya<sup>1</sup> (1.Shizuoka Univ.)

---

[7a-N202-9]

Porous  $\text{TiO}_2$  films formed with non-equilibrium two-dimensional plasma induced in small cavity in liquid phase and their application to dye-sensitized solar cells

○Seiki Miura<sup>1</sup>, Daisuke Nishikawa<sup>1</sup>, Masayuki Okuya<sup>1</sup> (1.Shizuoka Univ.)

---

[7a-N202-10]

Fabrication of high haze FTO transparent conductive films with silica beads layer for dye-sensitized solar cells

○Naohiro Nomura<sup>1</sup>, Masayuki Okuya<sup>1</sup> (1.Shizuoka Univ.)

---

[7a-N202-11]

Fabrication and Characterization of MXene Electrodes for Optoelectronics Applications

○Yoshiki Kishima<sup>1</sup>, Kunal Tiwari<sup>2</sup>, Saiki Kitagawa<sup>1</sup>, Taizo Kobayashi<sup>1</sup> (1.Ritsumeikan Univ. Science and Engineering, 2.Czech Academy of Sciences)

---



# フッ化物ターゲットを使用した $\text{Pb}_2\text{OF}_2$ エピタキシャル薄膜の PLD 成長

## PLD growth of $\text{Pb}_2\text{OF}_2$ epitaxial thin films using fluoride targets

(北大院情報<sup>1</sup>, お茶大理<sup>2</sup>, 北大電子研<sup>3</sup>)

○村木 理恩<sup>1</sup>, 丸野内 洸<sup>1</sup>, 周 璋琨<sup>1</sup>, 近松 彰<sup>2</sup>, 太田 裕道<sup>3</sup>, 片山 司<sup>3</sup>

IST-Hokkaido U.<sup>1</sup>, Ochanomizu U.<sup>2</sup>, RIES-Hokkaido U.<sup>3</sup>, ○R. Muraki<sup>1</sup>, K. Marunouchi<sup>1</sup>, W. Zhou<sup>1</sup>,

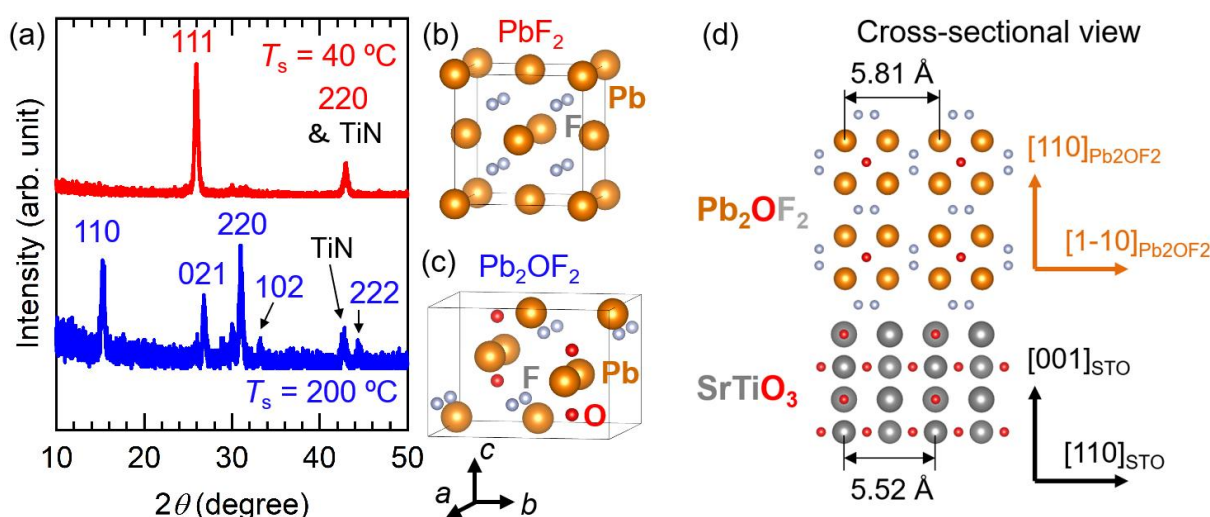
A. Chikamatsu<sup>2</sup>, H. Ohta<sup>3</sup>, and T. Katayama<sup>3</sup>

E-mail: muraki.rion.n5@elms.hokudai.ac.jp

**【はじめに】** 複合アニオン酸化物は、金属酸化物の酸素サイトの一部が他のアニオン種に置換された化合物であり、従来の酸化物では得られない新奇物性発現が期待されている[1]。複合アニオン酸化物の一種である酸フッ化物の合成手法はいくつか報告されているが、これまでフッ化物ターゲットから酸フッ化物薄膜を得る手法は報告例が限られていた。本研究では、 $\text{PbF}_2$ ターゲットを使用してパルスレーザー堆積(PLD)法により  $\text{Pb}_2\text{OF}_2$ 多結晶薄膜とエピタキシャル薄膜を作製し、その結晶構造、化学組成、誘電特性を調査したので報告する。

**【実験方法】** 窒素雰囲気中 PLD 法により、TiN/SiO<sub>2</sub>/Si 基板と0.5 wt.-%-Nb-doped SrTiO<sub>3</sub>(001) (Nb:STO)基板上にそれぞれ  $\text{Pb}_2\text{OF}_2$ 多結晶薄膜とエピタキシャル薄膜を作製した。製膜時の基板温度は40–300 °C の範囲で設定した。また窒素圧力は $1 \times 10^{-3}$  Torr に固定した。得られた薄膜の結晶構造はX線回折(XRD)および斜入射X線回折(GI-XRD)により評価した。化学組成、誘電特性はエネルギー分散型X線分光法(EDS)、LCR メータにより測定した。

**【結果と考察】**  $\text{Pb}_2\text{OF}_2$ 薄膜の作製では基板温度が最も重要なパラメータであった。200 °C で  $\text{Pb}_2\text{OF}_2$  が得られたが、より低温では  $\text{PbF}_2$ 、より高温では  $\text{PbO}$  が得られた(Fig. 1(a-c))。Nb:STO 基板上ではエピタキシャル薄膜が得られ、酸化物イオン( $\text{O}^{2-}$ )とフッ化物イオン( $\text{F}^-$ )は面外方向に秩序を示した(Fig. 1(d))。  $\text{Pb}_2\text{OF}_2$ エピタキシャル薄膜は多結晶薄膜に対して約4倍の比誘電率( $\epsilon_r = 22$ )を示した。これは構造秩序に起因するイオン応答の増強によるものと考察する。



**Fig. 1.** (a) GI-XRD patterns of the films deposited on TiN/SiO<sub>2</sub>/Si substrates at  $T_s = 40^\circ\text{C}$  and  $200^\circ\text{C}$ . Crystal structures of (b)  $\text{PbF}_2$  and (c)  $\text{Pb}_2\text{OF}_2$ . (d) Schematic atomic arrangement of [110]-oriented  $\text{Pb}_2\text{OF}_2$  film and Nb:STO(001) substrate.

<Reference> [1] H. Kageyama *et al.* Nat. Commun. **9**, 772 (2018).

# **TiO<sub>3</sub>F<sub>3</sub> 八面体の回転に起因した酸フッ化物 Bi<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> の反強誘電特性** **Antiferroelectric behavior in mixed-anion Bi<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> by rotation of TiO<sub>3</sub>F<sub>3</sub> octahedra**

北大電子研<sup>1</sup>, お茶大<sup>2</sup>, 理研<sup>3</sup> °片山 司<sup>1</sup>, 近松 彰<sup>2</sup>, 平山 元昭<sup>3</sup>

Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, Ochanomizu Univ.<sup>2</sup>, RIKEN<sup>3</sup> °T. Katayama<sup>1</sup>, A. Chikamatsu<sup>2</sup>, M. Hirayama<sup>3</sup>

E-mail: katayama@es.hokudai.ac.jp

**【概要】** 反強誘電体は、電場印加により常誘電状態から強誘電状態へと構造相転移を示す機能性材料であり、高エネルギー密度蓄積や熱伝導率の急峻な変化を利用した応用が期待されている。反強誘電の起源は金属カチオンの変位に基づいており、これまでの研究では主に酸化物における金属カチオンの置換や結晶構造の変調が主であった。今回、酸フッ化物系において初となる反強誘電体を Bi<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> において発見したので報告する。

**【実験手法】** アモルファス Bi<sub>2</sub>TiO<sub>x</sub> 薄膜を Nb 置換 SrTiO<sub>3</sub>(001)基板上に作製し、その後、ポリフッ化ビニリデンと反応させることで c 軸配向のエピタキシャル Bi<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> 膜を得た。得られた試料の結晶構造、組成、誘電特性はそれぞれ X 線回折、エネルギー分散型 X 線分光法、強誘電体テスターにより評価した。また、反強誘電性の起源を調べるために第一原理計算を用いた。

**【結果と考察】** Bi<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> 膜は c 軸方向に反強誘電特性を示した (図 1(a))。理論計算の結果、反強誘電性はペロブスカイト層内に存在する TiO<sub>3</sub>F<sub>3</sub> 八面体の回転により、価数の異なる O<sup>2-</sup>および F<sup>-</sup>イオンが c 軸方向に変位することで誘起されることが示唆された(図 1(b-d))。これは、従来の金属酸化物に見られるカチオン変位主導型の機構とは異なる、新たな反強誘電メカニズムであった。

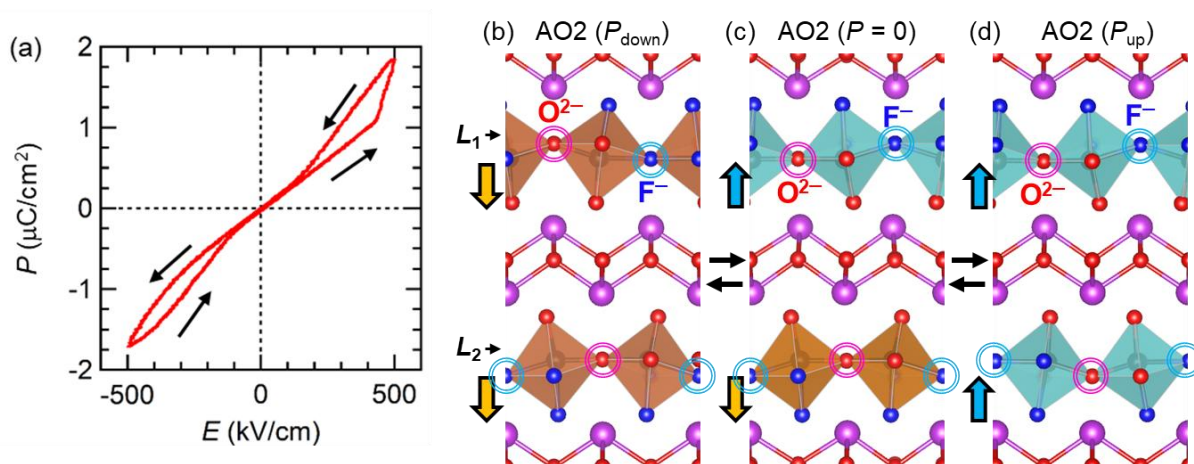


図 1. (a) Bi<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> 膜の分極(P)の電場(E)依存性と、第一原理計算から予測される(b)下向き分極、(c) 無分極、(d)上向き分極のときの構造。

## <References>

- [1] T. Katayama *et al.*, Adv. Funct. Mater. 2500489 (2025). <https://doi.org/10.1002/adfm.202500489>
- [2] T. Katayama *et al.*, Dalton Trans. 48, 5425 (2019).

# ZrO<sub>2</sub> 緩衝 Si 基板上へのエピタキシャル LaNiO<sub>3</sub> 薄膜の成長と 水素化誘起熱スイッチ特性

## Epitaxial Film Growth of LaNiO<sub>3</sub> on Zirconia-Buffered Si Substrate and Their Hydrogen-Induced Thermal Switching Properties

○(M1)財前 遥<sup>1</sup>, 中川原 修<sup>3</sup>, ジョン アロン<sup>4</sup>, 太田 裕道<sup>4</sup>, 李 好博<sup>1, 2</sup>, 田中 秀和<sup>1, 2</sup>

SANKEN<sup>1</sup>, Spintronics Research Network Division, OTRI<sup>2</sup>, The Univ. of Osaka, I-PEX Piezo

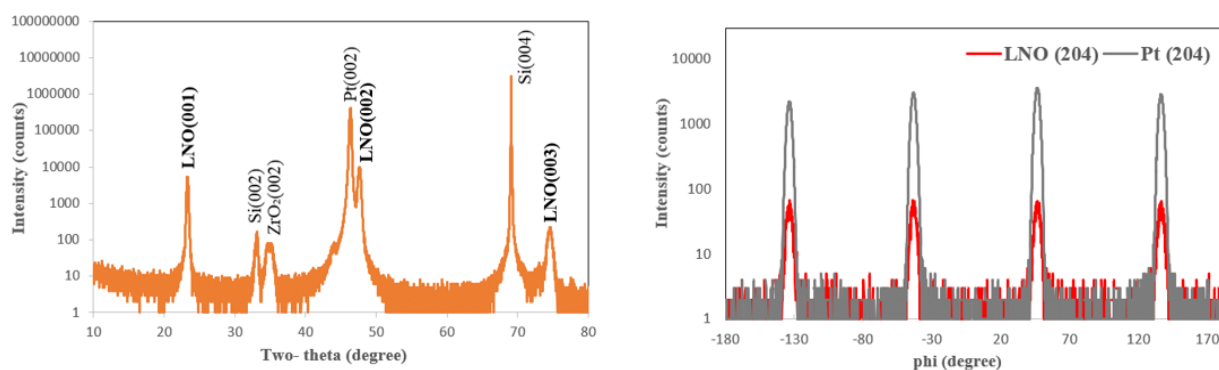
Solutions Inc.<sup>3</sup>, RIES, Hokkaido Univ.<sup>4</sup>, Haruka Zaizen<sup>1</sup>, Osamu Nakagawara<sup>3</sup>, Ahrong Jeong<sup>4</sup>,

Hiromichi Ohta<sup>4</sup>, Haobo Li<sup>1,2</sup>, Hidekazu Tanaka<sup>1,2</sup>

E-mail: haruka77@sanken.osaka-u.ac.jp

将来の酸化物エレクトロニクス発展に向け、ウェハースケールの Si 基板上への機能性酸化物高品質エピタキシャル薄膜成長と集積化技術が求められている。本研究では、ペロブスカイト型構造を有する LaNiO<sub>3</sub> を ZrO<sub>2</sub> 緩衝層付 Si 基板上にエピタキシャル成長させることに成功した。化学量論組成の LaNiO<sub>3</sub> は金属的な電気伝導性を示すが、水素化や酸素引き抜きにより絶縁体に転移する<sup>[1]</sup>ことから、金属—絶縁体転移を利用した熱トランジスタ<sup>[2]</sup>などのデバイス応用が可能である。

(001) Pt/(001) ZrO<sub>2</sub> 緩衝層付 (001) Si 基板 (商品名 KRYSTAL® Wafer, I-PEX) 上に、パルスレーザー堆積法により LaNiO<sub>3</sub> 薄膜 (膜厚 ~100 nm) を成長させた。基板温度 (T<sub>s</sub>) は 600°C~700°C、酸素圧力は 30Pa とした。T<sub>s</sub>=650°C 以上では、単一相 LaNiO<sub>3</sub> 薄膜が得られなかったが、T<sub>s</sub>=600°C では (001) 配向した LaNiO<sub>3</sub> 薄膜が得られた (図 1)。図 2 に面内 XRD 測定結果を示す。LaNiO<sub>3</sub> 薄膜が Pt (および Si) 上にエピタキシャル成長したことが分かった。得られたエピタキシャル LaNiO<sub>3</sub> 薄膜に対して、イオン液体を介して電圧印加することで水素化を行い、結晶構造と電気抵抗率の良好なスイッチングを観測した。当日は、水素化による熱伝導率のスイッチング特性についても報告する予定である。



(Left) Fig. 1 | Out-of-plane XRD pattern of the LaNiO<sub>3</sub> film grown on (001) Pt/(001) ZrO<sub>2</sub>/(001) Si substrate. (Right) Fig. 2 | In-plane  $\phi$ -scan of 204 diffraction spots of LaNiO<sub>3</sub> and Pt.

[1] H.B. Li, H. Ohta, H. Tanaka *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 124 (2024) 191901

[2] Z. Bian, H.B. Li, H. Tanaka, H. Ohta *et al.*, *Adv. Sci.* 11 (2024) 2401331

## MOD 法による酸化チタンナノ構造薄膜への遷移金属ドーピング

### Doping of transition metals in titanium dioxide nanostructured thin films by the MOD method

京都工芸繊維大学<sup>1</sup> 廣瀬 由紀子<sup>1</sup>, (M2)桂 章皓<sup>1</sup>, (M1)岡西 音哉<sup>1</sup>, 朱 文亮<sup>1</sup>, 菅原 徹<sup>1</sup>

Kyoto Institute of Technology<sup>1</sup> °Yukiko Hirose<sup>1</sup>, Akihiro Katsura<sup>1</sup>, Otoya Okanishi<sup>1</sup>, Wenliang Zhu<sup>1</sup>, Tohru Sugahara<sup>1</sup>

E-mail: kyo-ykk-hirose@kit.ac.jp

#### 【緒言】

酸化チタンは、遷移金属元素の置換にともなう結晶構造の歪みやキャリアドーピングによりバンド構造が変調され、光学的・電気的物性が制御できる。光触媒活性の向上や可視光応答性の発現、半導体式センサにむけた伝導キャリアの制御を目的として酸化チタンへの元素置換される研究が報告されている。当研究グループでは、有機金属分解(MOD)法により酸化チタンのナノ構造薄膜を基板へ直接成膜することに成功している<sup>1)</sup>。本研究は、酸化チタンの前駆体溶液へ、4種類の遷移金属元素 (V, Mn, Co, Cu) を混合し、MOD 法により成膜されたナノ構造薄膜の元素置換の状態や相状態を詳細に評価した。

#### 【実験方法】

酸化チタンのナノ構造薄膜は MOD 法により成膜した。前駆体溶液は、原料の TTIP( $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$ )、安定剤の酢酸を、遷移金属元素が含まれる有機金属塩とともに、所定の化学量論比で溶媒(エタノール)へ混合した。なお、4種の遷移金属元素(V, Mn, Co, Cu)を含む有機金属塩(酢酸塩、アンモニア塩)は、前駆体溶液中のチタンに対して 1-10mol%となるように添加して溶解した。得られた前駆体溶液を石英基板上にスピコートした後、600°Cで 15 分焼成し、ナノ構造薄膜を得た。得られたナノ構造薄膜は、FE-SEM, XRD, XPS など各種分析により結晶構造や元素置換状態など相状態を評価した。

#### 【結果】

Fig.1 に、本研究で成膜したナノ構造薄膜の無置換(チタニア)および各置換元素の光学写真と表面 FE-SEM 像を示す。光学写真から、チタニア無置換サンプルは、白色であったが、各元素置換サンプルでは様々な色に着色し、また置換濃度が高くなるにつれて色が濃くなる傾向が観察された。各元素イオンの価数による着色が変化していると考えられる。また、各元素置換サンプルの表面 FE-SEM 像は、置換元素の違いによりナノ構造が大小に変化している様子が観察された。

薄膜 XRD パターンの結果から、無置換と V, Cu 置換の薄膜サンプルはアナターゼ型の結晶構造であることが明らかになった。一方で、Mn, Co 置換の薄膜サンプルは、アナターゼとルチルが混晶している (Fig. 2)。酸化チタンの  $\text{Ti}^{4+}$  価に対して、4 価未満の遷移金属元素が置換された場合、酸素空孔が形成され、電荷補償により高温相のルチル構造が現れる。この構造転移は、Mn と Co 置換サンプルのルチル相は、4 価に満たない( $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ , etc.)により引き起こされている可能性がある。

これらの検討に加えて、XPS 分析やラマン分光分析、STEM-EDX 分析によるチタニアの Ti サイトへの元素置換状態などを詳細に検討した。当日は、各元素置換による結晶相の変化、各置換元素の価数、またデバイスへの応用などについて講演し議論する。

#### 【参考文献】

- 1) T. Sugahara, L. Alipour, Y. Hirose, Y. Ekubaru, J. Nakamura, H. Ono, N. Harada, and K. Suganuma, ACS Applied Electronic Materials 2020 2 (6), 1670-1678

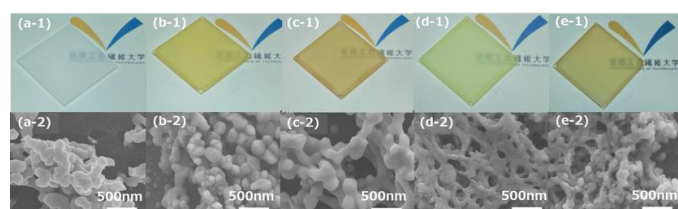


Fig. 1 Top-view optical images and FE-SEM images of  $\text{TiO}_x$  nanostructured thin films: (a) undoped  $\text{TiO}_x$ , (b)  $\text{TiO}_x$  doped with 10% V, (c)  $\text{TiO}_x$  doped with 10% Mn, (d)  $\text{TiO}_x$  doped with 10% Co, and (e)  $\text{TiO}_x$  doped with 10% Cu.

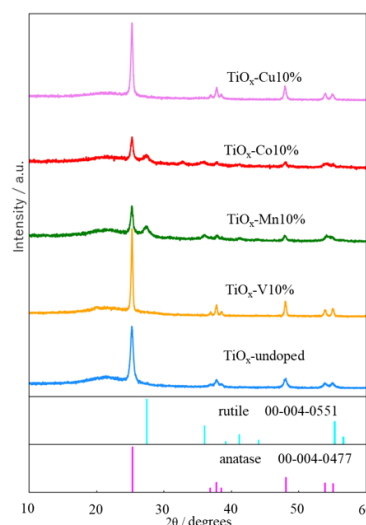


Fig. 2 The XRD patterns of each the transition metals doped Titanium Oxide.



トンネル FET 用  $\text{Ti}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}_{1.3}/\text{Si}$  界面における電流成分解析Study on current component analysis at  $\text{Ti}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}_{1.3}/\text{Si}$  interface for tunnel FETs明治大理工<sup>1</sup>, 物質・材料研究機構<sup>2</sup>, 明治大 MREL<sup>3</sup>○(M2) 小川 健太<sup>1,2</sup>, 知京 豊裕<sup>2</sup>, 小椋 厚志<sup>1,3</sup>, 長田 貴弘<sup>2,1</sup>Meiji Univ.<sup>1</sup>, NIMS<sup>2</sup>, MREL<sup>3</sup>°Kenta Ogawa<sup>1,2</sup>, Toyohiro Chikyow<sup>2</sup>, Atsushi Ogura<sup>1,3</sup>, Takahiro Nagata<sup>2,1</sup>

E-mail: ce241031@meiji.ac.jp, NAGATA.Takahiro@nims.go.jp

【はじめに】トンネル FET は、電子のトンネル効果を利用したスイッチングを行うことで、従来の MOSFET の理論限界である 60 mV/dec よりも小さな SS 値を実現し、デバイス全体の低消費電力化が可能である[1]。我々はチャネル材料として n 型酸化物半導体である ZnO および  $\text{TiO}_2$  の固溶体である  $\text{Ti}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}_{1+x}$  を選択し、これまでにチャネルとして適用可能な組成の検討や、Ti の高い酸素結合解離エネルギーがソース材料である p-Si との界面形成および物性に与える影響を評価した。その結果、 $\text{TiO}_2$  層を第一層とし、ZnO と 3:7 の比率で交互に一層辺り 0.1 nm 程度ずつ製膜した  $\text{Ti}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}_{1.3}$  膜(以下  $\text{TiO}_2$  first)がチャネルとして最も有用な界面特性を持つことが示唆された[2]。しかし、デバイス動作時のサブスレッショルド特性の劣化に影響を及ぼす界面  $\text{SiO}_2$  層中の準位による Trap assisted tunneling (TAT)電流の抑制に対して課題が残っており、電気特性評価において Band to band tunneling(BTBT)電流との分離を行い、定性的な解析が必要不可欠である[3]。そこで今回は  $I$ - $V$  特性の温度依存性および電界依存性を評価し、電流機構を解析した結果を報告する。

【実験方法】キャリア濃度が異なる 2 種類の p-Si 基板上にレーザーアブレーション(PLD)法で  $\text{Ti}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}_{1.3}$  を基板温度 300 °C で作製した。ここでは 2 種類の基板を HC-Si(キャリア濃度:  $10^{-19} \text{ cm}^{-3}$  程度)、LC-Si(キャリア濃度:  $10^{-15} \text{ cm}^{-3}$  程度)と呼ぶ。サンプルは  $\text{TiO}_2$  first に加えて、積層順序で ZnO を先にしたサンプル(以下 ZnO first)も作製し、計 4 種類とした。裏面電極には Ti/Pt を DC スパッタで製膜し、上部電極は Al を真空蒸着により製膜した。最後にフォーミングガス熱処理(4%  $\text{H}_2$ :  $\text{N}_2$  雰囲気)を 400°C で 30 分間行った。電気特性は、クライオスタットを用いて温度を 60 K~300 K まで変化させて  $I$ - $V$  測定を行うことによって評価した。電圧ステップは 20 mV とした。

【実験結果】HC-Si および LC-Si 基板上に製膜した  $\text{TiO}_2$  first サンプルを用いて  $I$ - $V$  特性の電界依存性をそれぞれ解析したところ、どちらのサンプルにおいても全温度領域において BTBT 電流および TAT 電流成分が含まれていることが確認された。そこで、Arrhenius の式を用いて温度依存性を評価したところ[4]、Fig. 1 に示すように LC-Si 基板においては温度依存性が確認されたが、HC-Si 基板の低温度領域においては線形性が確認されず、TAT 電流よりも BTBT 電流の方が支配的となった。これは Si 基板のキャリア濃度の増加に伴い、 $\text{Ti}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}_{1.3}/\text{p-Si}$  界面の有効障壁高さが低減したことによって BTBT 電流が増加したこと、および低温度であることにより TAT 電流成分が小さくなったことに起因すると考えられる。しかし、高温領域においては温度依存性の傾向が確認され、依然として TAT 電流成分が  $I$ - $V$  特性に与える影響は大きく、ポストアニールやプラズマ酸化等の膜質改善処理を行う必要がある。発表では処理方法の検討や ZnO first サンプルとの比較結果なども踏まえて詳細に議論する。

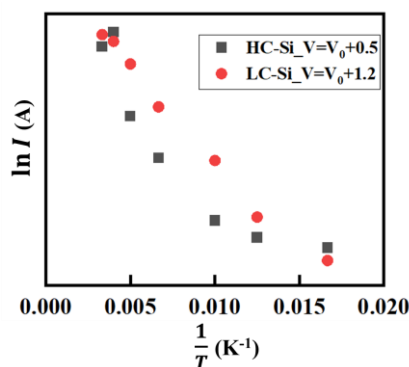


Fig. 1 Arrhenius plots of  $\text{TiO}_2$  first- $\text{Ti}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{O}_{1.3}/\text{HC-}$  and  $\text{LC-Si}$  junction.

## Reference :

- [1] A.C. Seabaugh *et al.* IEEE **98**, 2095 (2010).
- [2] K. Ogawa *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. **64**, 05SP25 (2025).
- [3] K. Kato *et al.* IEEE J. Electron Devices Soc. **7**, 1201 (2019).
- [4] S. M. Sze *et al.* Physics of Semiconductor Devices (Wiley, New York, 2021) 2nd ed. P. 402 Part 3, Chap. 7.



## 水素ガス添加がFeドーピングITO薄膜のスパッタエピタキシーに及ぼす効果

### Effect of H<sub>2</sub> Gas Addition on Sputter Epitaxy of Fe-Doped Indium Tin Oxide Films

京大院人環<sup>1</sup>, 京大ILAS<sup>2</sup> ○角 卓実<sup>1</sup>, 中村 敏浩<sup>1,2</sup>

Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto Univ.<sup>1</sup>, ILAS, Kyoto Univ.<sup>2</sup>

○Takumi Kado<sup>1</sup>, Toshihiro Nakamura<sup>1,2</sup>

E-mail: [kado.takumi.73n@st.kyoto-u.ac.jp](mailto:kado.takumi.73n@st.kyoto-u.ac.jp)

〔研究背景〕 希薄磁性半導体は、電子がもつ電荷とスピンの両方を利用するスピントロニクス材料として注目を集めている。中でも我々は、室温強磁性をもつと多数報告されている酸化物系希薄磁性半導体の一種である磁性元素ドーピング酸化インジウムスズ (Indium Tin Oxide : ITO) 薄膜に着目してきた<sup>1)</sup>。これまでにFeドーピングITOエピタキシャル成長膜について、Feドーピング量が薄膜の構造や物性に与える影響を体系的に評価した<sup>2)</sup>。結果として、薄膜の電気、光学および磁気特性がキャリア密度に顕著に依存していることを確認した。一方、スパッタ成膜に用いるガスの組成はFeドーピングITO薄膜の構造や物性に大きな影響を与える可能性がある。そこで、本研究では、水素/アルゴン混合ガスを用いたRFマグネトロンスパッタリング法によりFeドーピングITO薄膜を作製し、水素添加が薄膜の結晶性、電気、光学および磁気特性に与える影響を評価した。

〔実験・結果〕 水素/アルゴン混合ガスを用いたRFマグネトロンスパッタリング法により、FeドーピングITO薄膜をYSZ(111)単結晶基板上に作製した。Fig.1に、水素/アルゴン (H<sub>2</sub>:2%/Ar:98%) 混合ガスを用いて作製したIn<sub>1.75</sub>Fe<sub>0.05</sub>Sn<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>薄膜のX線回折パターンを示す。水素添加条件においても、薄膜がエピタキシャル成長していることを示す結果を得た。また、ホール効果測定により薄膜の電気特性を評価したところ、薄膜中のキャリア密度と移動度は水素添加により変化していることが確認された。Fig.2に、水素/アルゴン (H<sub>2</sub>:2%/Ar:98%) 混合ガスを用いて作製したIn<sub>1.75</sub>Fe<sub>0.05</sub>Sn<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>薄膜の磁化測定結果を示す。磁化の値も水素添加の影響を受けていることがわかった。詳細については当日報告する。

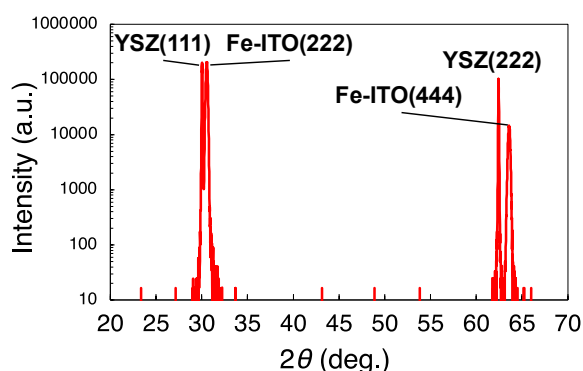


Fig.1. XRD patterns of In<sub>1.75</sub>Fe<sub>0.05</sub>Sn<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> film deposited by RF magnetron sputtering using the gas mixture of 2% hydrogen and 98 % argon.

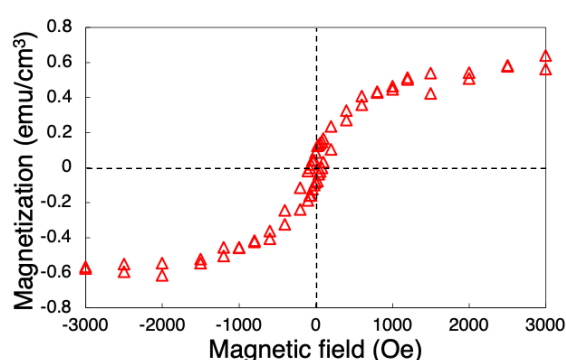


Fig.2. Magnetization vs applied magnetic field curve measured at 300 K for In<sub>1.75</sub>Fe<sub>0.05</sub>Sn<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> film deposited by RF magnetron sputtering using the gas mixture of 2 % hydrogen and 98 % argon.

#### <参考文献>

[1] S. Kitagawa and T. Nakamura, *J. Vac. Sci. Technol. A* **43**, 023409 (2025) and references therein.

[2] 角卓実, 北川彩貴, 栗原悠花, 中村敏浩, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 14p-P02-18 (2025).

マイクロ波加熱の出力制御による ITO 透明導電膜および  
多孔質 TiO<sub>2</sub> 層の形成と色素増感太陽電池への応用

Preparation of ITO and porous TiO<sub>2</sub> double layers by microwave heating technique  
and their application to dye-sensitized solar cells

静岡大院工, °竹田 敦哉, 伊藤 優飛, 奥谷 昌之

Shizuoka Univ., °Atsuya Takeda, Yuhi Ito, Masayuki Okuya

E-mail: tcmokuy@shizuoka.ac.jp

1. 緒言

色素増感太陽電池(DSSC)の作用極は、透明導電膜上に多孔質 TiO<sub>2</sub> 層を積層させた ITO / TiO<sub>2</sub> 二層構造を有する。これまでに本研究グループでは、この二層構造膜をマイクロ波加熱法によってガラス基板上に形成し、DSSC への応用を報告した<sup>1)</sup>。本研究では、ITO / TiO<sub>2</sub> 二層膜をマイクロ波加熱により効果的に形成するため、焼成の際に低出力の保持時間を設けて急激な温度変化を抑制した。

2. 実験手順

市販の ITO 微粒子分散液(Sigma-Aldrich)をガラス基板上にスピコート法で塗布・乾燥させて ITO 微粒子層を堆積した。次に、所定濃度比の InCl<sub>3</sub>・4H<sub>2</sub>O と SnCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O のエタノール溶液をスピコート法で ITO 微粒子層上に塗布・乾燥させた。この膜に対し、半導体式マイクロ波装置(FSU-201VP-04)を利用し、出力 25 、または 30 W のシングルモード電界を 2 min 照射した。なお、昇温、および降温の時に、出力 15 W で 1 min 保持するプロセスを導入し、基板の急激な温度変化を抑制した。この ITO 膜上に低温 SPD 法で多孔質 TiO<sub>2</sub> 層を堆積後、出力 25 、または 30 W のシングルモード電界を 12 min 照射した。この際、ITO 製膜時と同様、出力 15 W で 1 min 保持するプロセスを導入した。最後に、多孔質 TiO<sub>2</sub> 層に N719 色素を吸着後、白金対電極と重ね合わせ、電極間に I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>電解液を注入してセルを完成させた。電池特性の評価は、擬似太陽光(AM-1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>)照射下で行った。

3. 結果と考察

Table 1 にマイクロ波加熱により作製された ITO 膜の電気特性を示す。出力 25 W で焼成した ITO 膜に対し、本焼成前後に出力 15 W で 1 min の保持プロセスの導入の有無を比較すると、シート抵抗が 44.1 Ω/sq から 35.6 Ω/sq に低下した。これは、昇温時の急激な温度変化が緩和され、ITO 膜のダメージが軽減されたことを示している。また、出力 15 W の保持プロセスを導入した状態で、出力 30 W と 25 W で作製された ITO 膜を比較すると、出力 30 W の焼成により、シート抵抗が 35.6 Ω/sq から 19.8 Ω/sq まで低下した。これは、出力 30 W (基板温度 600°C) において、出力 25 W (基板温度 500°C) よりも ITO 原料溶液の熱分解、および結晶化が進行したことを示している。

次に、Table 2 に各 ITO 膜を利用した DSSC の TiO<sub>2</sub> 粒子間の内部抵抗、および電池特性を示す。出力 25 W で焼成した多孔質 TiO<sub>2</sub> 層を利用して作

製したセルにおいて、出力 15 W の保持プロセスの導入により変換効率が 4.3 %から 5.7 %に上昇した。一方、出力 30 W で焼成したセルでは、同様の保持プロセスを導入したにもかかわらず、変換効率が 4.7 %にとどまった。このセルは、TiO<sub>2</sub> 粒子間の内部抵抗が出力 25 W のそれと比較して上昇していることがわかった。このため、多孔質 TiO<sub>2</sub> 層の焼成には ITO 膜とは別の新たな焼成プロセスを再検討する必要があると考えられる。

Table 1 Electrical properties of ITO transparent conductive films prepared by a microwave heating technique with various microwave output powers.

| irradiation time (min)                  | 1-2-1    |          | 2    |
|-----------------------------------------|----------|----------|------|
| power (W)                               | 15-25-15 | 15-30-15 | 25   |
| R <sub>sh</sub> (Ω/sq)                  | 35.6     | 19.8     | 44.1 |
| n (×10 <sup>21</sup> /cm <sup>3</sup> ) | 1.4      | 3.5      | 1.8  |
| μ (cm <sup>2</sup> /V·s)                | 9.8      | 7.0      | 5.6  |
| ρ (×10 <sup>-4</sup> Ω·cm)              | 4.5      | 2.6      | 6.3  |

Table 2 Photovoltaic parameters and internal resistance between TiO<sub>2</sub> particles in DSSCs prepared by a microwave heating technique.

| ITO irradiation time (min)            | 1-2-1    |          | 2    |
|---------------------------------------|----------|----------|------|
| TiO <sub>2</sub> power (W)            | 15-25-15 | 15-30-15 | 25   |
| irradiation time (min)                | 1-12-1   | 1-12-1   | 12   |
| R (Ω)                                 | 19       | 36       | 22   |
| J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | 12.3     | 10.6     | 10.9 |
| V <sub>oc</sub> (V)                   | 0.76     | 0.75     | 0.69 |
| FF                                    | 0.61     | 0.60     | 0.57 |
| η (%)                                 | 5.7      | 4.7      | 4.3  |

4. まとめ

マイクロ波加熱による ITO 膜の形成において、昇温、および降温時に出力 15 W で 1 min 保持するプロセスを導入することにより、ITO 膜の低抵抗化に成功した。しかし、同条件で多孔質 TiO<sub>2</sub> 層を焼成したところ、膜内のダメージが大きく、焼成プロセスをさらに再検討する必要があることがわかった。

1) 竹田 他、2025 年 第 72 回応用物理学会春季学術講演 16p-K504-14  
2)M. Okuya et al., *Thin Solid Films.*, 515, 8656 (2007).  
3)M. Okuya et al., *Mater. Sci. Semicond. Process.*,163 (2023).

マイクロ波加熱を利用して作製した色素増感太陽電池における  
ITO 膜の還元アニール効果

Effect of reduction annealing of ITO film in dye-sensitized solar cells  
on microwave heating

静岡大院工, °水谷 太一, 竹田 敦哉, 奥谷 昌之

Shizuoka Univ., °Taichi Mizutani, Atsuya Takeda, Masayuki Okuya

E-mail: tcmokuy@shizuoka.ac.jp

1. 緒言

本研究グループでは多孔質 TiO<sub>2</sub> 層だけでなく、ITO 透明導電膜の双方の製膜にマイクロ波加熱法を採用し、全工程をマイクロ波加熱法による色素増感太陽電池(DSSC)の作製を報告している。<sup>1)-3)</sup>本研究では、ITO 透明導電膜に水素還元アニールを施して局所的に酸素欠陥を導入し、マイクロ波照射時の発熱効率を高めて TiO<sub>2</sub> 層を作製し、これを色素増感太陽電池へ応用した。

2. 実験手順

市販の ITO 微粒子分散液(Sigma-Aldrich)および、所定濃度比の InCl<sub>3</sub>・4H<sub>2</sub>O と SnCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O のエタノール溶液を順にスピコート法でガラス基板上に塗布・乾燥させた。この膜に対し、半導体式マイクロ波装置(FSU-201VP-04)を利用し、出力 25 W のシングルモード電界を 2 min 照射して ITO 膜を作製した。さらに、ITO 透明導電膜に対し、500°C で 10 分間水素雰囲気下で還元アニール処理を施した。この ITO 膜上に低温 SPD 法で多孔質 TiO<sub>2</sub> 層を堆積後、出力 25 W のシングルモード電界を 12 min 照射して TiO<sub>2</sub> 層を作製した。最後に、多孔質 TiO<sub>2</sub> 層に N719 色素を吸着後、白金対電極と重ね合わせ、電極間に I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>電解液を注入してセルを完成させた。電池特性の評価は、擬似太陽光(AM-1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>)照射下で行った。

3. 結果と考察

水素雰囲気下で還元アニール前後の ITO 透明導電膜の電気特性、およびこれを利用して作製した DSSC のセルパラメーターを Table 1 に示す。水素アニール前の ITO 薄膜の電気抵抗率が  $5.68 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  であったが、アニール後に  $4.18 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  まで低下した。この結果は、水素雰囲気下による還元

作用により、ITO 膜のキャリア密度の増加を反映していると考えられる。

次にこの ITO 膜を利用して作製した DSSC の特性について考える。短絡電流密度( $J_{sc}$ )において、アニール前のセルで 9.41 mA/cm<sup>2</sup> に対し、アニール後で 11.6 mA/cm<sup>2</sup> まで上昇した。これは ITO 膜の電気特性の向上だけでなく、酸素欠陥の導入によりマイクロ波照射下における発熱効率が向上し、TiO<sub>2</sub>/FTO 界面の密着性の向上、および TiO<sub>2</sub> 微粒子間のネッキングの促進により、セルの内部抵抗の低減による電荷の再結合が抑制されたことを示している。

現在、アニールのさらなる最適化を検討中である。

Table 1 Electrical and optical properties of ITO films before and after annealing under hydrogen gas, and photovoltaic parameters of DSSC fabricated with the films.

| ITO                                            | as-deposit | H <sub>2</sub> annealing |
|------------------------------------------------|------------|--------------------------|
| $R_{sh} (\Omega/\text{sq})$                    | 45.2       | 30.4                     |
| $n (\times 10^{21}/\text{cm}^3)$               | 1.58       | 4.98                     |
| $\mu (\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s})$    | 6.94       | 3.01                     |
| $\rho (\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm})$ | 5.68       | 4.18                     |
| $J_{sc} (\text{mA}/\text{cm}^2)$               | 9.41       | 11.6                     |
| $V_{oc} (\text{V})$                            | 0.73       | 0.74                     |
| $FF$                                           | 0.61       | 0.62                     |
| $\eta (\%)$                                    | 4.2        | 5.3                      |

4. 参考文献

1)竹田他, 第 72 回春季応用物理学会学術講演会, 16p-K504-14 (2025).  
2)伊藤他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 24p-12H-16 (2024).  
3)M.Okuya et al., *Mater. Sci. Semicond. Process.*, Vol.163, 107582 (2023).

# 液中非平衡二次元プラズマを用いた多孔質 TiO<sub>2</sub> 層の形成と 色素増感太陽電池への応用

Porous TiO<sub>2</sub> films formed with non-equilibrium two-dimensional plasma induced in  
small cavity in liquid phase and their application to dye-sensitized solar cells

静岡大院工,<sup>○</sup>三浦 成騎、西川 大輔、奥谷 昌之

Shizuoka Univ., Miura Seiki, Nishikawa Daisuke, Masayuki Okuya

E-mail: [tcmokuy@shizuoka.ac.jp](mailto:tcmokuy@shizuoka.ac.jp)

## 1. 緒言

本研究グループでは、非平衡二次元プラズマを用いて多孔質 TiO<sub>2</sub> 層の低温成膜を試み、これを色素増感太陽電池(DSSC)へ応用している。これまで、開放系大気圧下でのプラズマ照射を中心に研究を進めていたが、この方式はプラズマの減衰が激しく、二次元プラズマの特徴を生かしきれていなかった。そこで本研究では、プラズマ発生用電極面上に液中で発生する微小空洞内に気相プラズマを閉じこめる新規製膜法を開発した。さらに、この手法で作製した多孔質 TiO<sub>2</sub> 膜を色素増感太陽電池 (DSSC) へ応用した。

## 2. 実験方法

SPD 法によりガラス基板上に FTO 透明導電膜、TiO<sub>2</sub> バッファ層を順に作製した。さらに、膜厚 10 $\mu$ m の多孔質 TiO<sub>2</sub> 層を低温 SPD 法で堆積後、200 $^{\circ}$ C の電気炉で 1 時間仮焼した。次に、これを [TTIP]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=0.15 (モル比) の TTIP (Titanium Tetraisopropoxide)溶液に 30 分浸漬後、乾燥させた。この膜に対し、2-プロパノール槽にこの基板と放電用電極をセットし、空気を注入しながら電極に 10 kV、4 kHz のバイアスを印加した。この操作により、電極と基板間の微小空洞内に気相プラズマが発生し、これを基板へ照射して多孔質 TiO<sub>2</sub> 膜の作製を行った。この膜に N719 色素を吸着後、白金対電極と組み合わせて I-/I<sub>3</sub><sup>-</sup>電解液を間に注入し、セルを組み立てた。セルの評価は擬似太陽光(AM-1.5、100 mW/cm<sup>2</sup>)下で行った。

## 3. 結果と考察

従来の開放系、および新規に液中で作製した多孔質 TiO<sub>2</sub> 層の表面 SEM 画像を Fig. 1 に示す。電気炉で作製した膜の表面構造と比較すると、作製法による表面構造に大きな相違は観測されなかった。

次に、各 TiO<sub>2</sub> 層を利用した色素増感太陽電池の特性を Table 1 に示す。大気圧下でのプラズマ処理を利用したセルの変換効率が 1.0%を示した。一方、液中でのプラズマ処理で作製したセルの変換効率は 0.9%を示した。液中プラズマの場合、微小空洞が生成と消滅を繰り返して不安定で、プラズマが減衰しやすく、TiO<sub>2</sub> 粒子間のネッキングが進行せず、粒子間の内部抵抗を低減できなかったことを示している。一方、電気炉を利用したセルに

おいて、200 $^{\circ}$ C の焼成で変換効率が 2.0%を示した。本研究において、プラズマ処理で作製されたセルの特性は電気炉 200 $^{\circ}$ C 程度であり、プラズマ処理の効果を発揮することができなかった。現在、液中プラズマにおいて、プラズマをより安定的に供給し、エネルギーの減衰を抑制できる装置設計を行っている。さらに、開放系でのノウハウを活用して、効果的にプラズマを TiO<sub>2</sub> 膜のバルクに照射する手法をあわせて検討している。

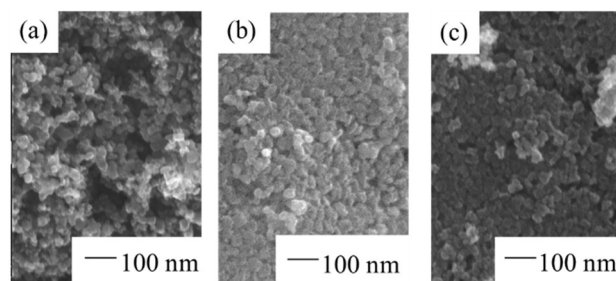


Fig. 1 Surface morphology of TiO<sub>2</sub> films prepared by irradiating the film with a plasma induced in; (a) an ambient condition, and (b) a small cavity in 2-propanol and An electric furnace (c) at 200 $^{\circ}$ C was used as a reference.

Table 1 Photovoltaic parameters of DSSCs fabricated with various TiO<sub>2</sub> layers.

|                                | atmospheric<br>plasma | liquid<br>plasma | electric furnace<br>200 $^{\circ}$ C |
|--------------------------------|-----------------------|------------------|--------------------------------------|
| $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | 2.1                   | 2.0              | 3.7                                  |
| $V_{oc}$ (V)                   | 0.77                  | 0.74             | 0.73                                 |
| $FF$                           | 0.63                  | 0.60             | 0.74                                 |
| $\eta$ (%)                     | 1.0                   | 0.9              | 2.0                                  |

## 4. まとめ

本研究では、TiO<sub>2</sub> 層の形成においてプラズマの減衰を低減し、効果的にプラズマ処理を行うために、液中での微小空洞内に気相プラズマを閉じ込めるプロセスを採用し、これを色素増感太陽電池へ応用した。その結果、従来の開放系で作製したセルの特性と同程度であり、液中プラズマでの効果がまだ観測されなかった。また、今回のセル特性は TiO<sub>2</sub> 粒子間のネッキングが進行せず、粒子間の内部抵抗を低減できなかったことを反映している。現在、さらにプラズマ照射の効率化に向けた装置設計をしている。

1)Y.Nagao et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol. 130 (2022) 249-256.



シリカビーズ微粒子層の導入による高ヘイズ FTO 透明導電膜の作製と  
色素増感太陽電池の高効率化

Fabrication of high-haze FTO transparent conductive films  
with silica beads layer for dye-sensitised solar cells

静岡大院工 ○野村 尚寛・奥谷 昌之

Shizuoka Univ., ○Naohiro Nomura, Masayuki Okuya

E-mail: tcmokuy@shizuoka.ac.jp

1. 緒言

本研究グループでは、色素増感太陽電池 (DSSC) の高効率化のため、セルの入射光の有効活用の観点から、高ヘイズ FTO 膜の作製に取り組んできた。しかし、従来の手順では、ヘイズ率の上昇にともない透過率が低下することが問題であった。そこで本研究では、高い光透過性と散乱効果を併せ持つシリカビーズに着目して、FTO/SiO<sub>2</sub> 二重層構造の FTO 膜の作製し、光学特性や電気特性の制御、およびこれを利用した DSSC の特性を調査した。

2. 実験手順

市販のシリカビーズ(スノーテックス O(粒径 12nm)、およびスノーテックス OYL (粒径 60nm)、日産化学工業)水分散液に塩化スズ・二水和物水溶液を混合した。この混合液をスピコート法によってガラス基板上に塗布・乾燥後、500℃で 1 時間、電気炉で焼成した。次に、di-*n*-butyltinacetate (DBTDA)と NH<sub>4</sub>F の[NH<sub>4</sub>F] / [DBTDA]=1.6 (モル比) エタノール溶液を微粒子層基板上に SPD で噴霧し、FTO 膜を積層した。さらに、作製した透明導電膜上に、TiO<sub>2</sub> ゼル(STS-02)と TiO<sub>2</sub> 微粒子(P25)の混合溶液を低温 SPD 法により堆積後、大気中 500℃で 1 時間焼成して多孔質 TiO<sub>2</sub> 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作製した。最後に、白金対電極と作用極を重ね合わせ、電極間に I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> 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<sup>2</sup>)照射下で行った。

3. 結果と考察

3.1 透明導電膜の電気・光学特性の評価

Fig 1 にシリカビーズ層導入前後の FTO 膜の SEM 像を示す。全ての膜において、粒径 100 nm 程度凹凸のある表面形態が観察され、シリカビーズ層の有無が表面形態に影響を及ぼさないことが分かった。

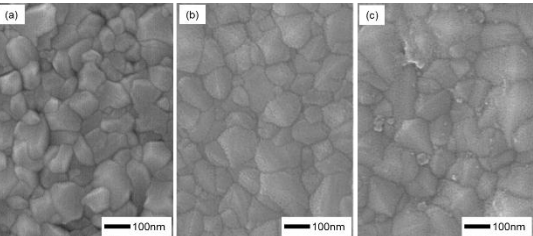


Fig 1 SEM images of FTO transparent conductive film; (a) single layer, and FTO/SiO<sub>2</sub> double layer with the particle size of (b) 12 nm, and (c) 60nm.

次に Table 1 に各 FTO 膜の電気・光学特性を示す。FTO の膜厚が 600 nm のとき、シリカビーズ層の有無

にかかわらず、全ての膜で透過率が 80 %程度を示した。また、ヘイズ率はシリカビーズの粒径に依存し、粒径が 12 nm の FTO 膜のヘイズ率は、FTO 単層膜の 6.4 倍に達した。一方、電気特性は全ての膜で同程度であり、シリカビーズ層をガラス基板と FTO 膜の間に導入しても、FTO 膜の電気特性に影響を及ぼさないことが分かった。

Table 1 Electrical and optical properties of various FTO layers.

| TCO layer                                             | FTO  | FTO/SiO <sub>2</sub> |      |
|-------------------------------------------------------|------|----------------------|------|
| SiO <sub>2</sub> particle size [nm]                   |      | 12                   | 60   |
| Thickness [nm]                                        | 600  | 600                  | 600  |
| Transmittance [%]                                     | 80.0 | 72.1                 | 80.5 |
| Haze [%]                                              | 6.7  | 42.8                 | 13.3 |
| Sheet resistance [ $\Omega$ /sq]                      | 10.0 | 9.3                  | 9.1  |
| Carrier density [ $\times 10^{21}$ /cm <sup>3</sup> ] | 1.5  | 1.4                  | 1.2  |
| Mobility [cm <sup>2</sup> /V $\cdot$ s]               | 11.4 | 14.6                 | 13.3 |
| Resistivity [ $\times 10^{-4}$ $\Omega \cdot$ cm]     | 3.6  | 3.1                  | 3.8  |

3.2 各 FTO 膜を利用した DSSC の特性

Table 2 に各 FTO 膜を利用した DSSC の電池特性を示す。高ヘイズの FTO 膜を用いたセルでは、短絡電流密度  $J_{sc}$  が増加する傾向が確認され、これにより変換効率の向上が認められた。一方、FTO 膜の表面形態、および電気特性がシリカビーズの有無に関係なく同程度であることで、開放電圧  $V_{oc}$  やフィルファクター  $FF$  にも有意な変化が観測されなかった。これらの結果より、ヘイズ率の上昇が主に  $J_{sc}$  の増加に寄与し、DSSC の性能向上に影響を与えていることが明らかになった。

Table 2 DSSC parameters fabricated with various FTO layers.

| TCO layer                      | FTO  | FTO/SiO <sub>2</sub> |      |
|--------------------------------|------|----------------------|------|
| Particle size [nm]             |      | 12                   | 60   |
| $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | 8.7  | 15.3                 | 10.6 |
| $V_{oc}$ (V)                   | 0.75 | 0.70                 | 0.73 |
| $FF$                           | 0.72 | 0.65                 | 0.72 |
| $\eta$ (%)                     | 4.70 | 7.11                 | 5.72 |

4. まとめ

本研究では、シリカビーズ層を導入した FTO/SiO<sub>2</sub> 二重層構造の透明導電膜を作製し、その電気・光学特性、および DSSC 特性を評価した。シリカビーズ層の有無が表面形態や電気特性に影響を及ぼさなかった。一方、光学特性は大きく変化し、ヘイズ率の制御が DSSC の変換効率の向上に有効であることが示された。

参考文献

1) R. Otsuka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.54, 08KF03 (2015).

# 光発電デバイスへの応用のための MXene 電極の作製と物性評価

## Fabrication and Characterization of MXene Electrodes for Optoelectronics Applications

○木嶋祥貴<sup>1</sup>, クナル・ティワリ<sup>2</sup>, 北川彩貴<sup>1</sup>, 小林大造<sup>1</sup>

立命館大学理工<sup>1</sup>, チェコ科学アカデミー物理研究所<sup>2</sup>

○Yoshiki Kishima<sup>1</sup>, Kunal Tiwari<sup>2</sup>, Saiki Kitagawa<sup>1</sup>, Taizo Kobayashi<sup>1</sup>

College of Science and Engineering, Ritsumeikan Univ.<sup>1</sup>, Institute of Physics, Czech Academy of Sciences<sup>2</sup>

E-mail: [rm0221hr@ed.ritsumei.ac.jp](mailto:rm0221hr@ed.ritsumei.ac.jp)

**【研究背景】**2次元(2D)材料は特有の電子的、光学的および機械的特性をもつ。2D材料の一種である MXene は、グラフェンや窒化ホウ素など既存の二次元材料の特性を補完できる広範な用途に対応可能な次世代2D材料の候補として注目を集めている<sup>1)</sup>。MXene は前駆体である MAX 相材料のうち、A層をエッチングすることによって得られる複合原子層ナノシートである。MXene の有用な性質としては、優れた柔軟性と電気伝導性に加えて、表面修飾によって仕事関数やバンドギャップをチューニングできることなどが挙げられる。また表面に極性官能基を豊富に持つため親水性を示し、水溶液への分散性が高いため塗布法による簡便な成膜も可能である。これらの性質は光発電デバイスへの応用に有効であると考えられる。本講演では光発電デバイスへの応用に向けた知見を得るために、MXene の塗布法による形成プロセスおよび MXene 電極の材料物性について調査した結果を報告する。

**【実験・結果】**  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -MXene の合成には、LiF と HCl を用いて MAX 相材料 ( $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ) の Al を選択的にエッチングする MILD 法を用いた。乾燥させた 0.1 g の MXene を 2 mL の水や IPA に分散させることで溶液を作製した。波長 172 nm のエキシマランプによる真空紫外線照射処理を用いて親水化したガラス基板に対して MXene 溶液を滴下しスピンコートした。その後、190 °C で 10 分間のアニールを行うことで MXene 電極を作製した。Figure 1 に単層 MXene の構造とガラス基板に成膜した電極の写真を示す。切り出した熱剥離シートをマスクとして使用することで発電デバイスの電極パターン作製が可能となる。X 線回折法により作製した MXene 電極を分析した結果、両サンプルで MXene の c 軸配向性を確認した。また、電気特性の評価結果から各試料は  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  オーダーの低い電気抵抗率を示すことがわかった。本研究結果から  $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$ -MXene は光発電デバイスにおける電極材料としての応用の可能性が示唆された。

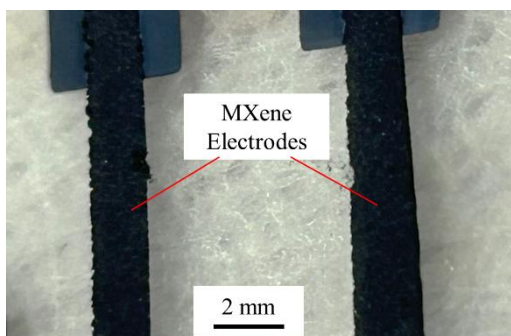


Fig.1.  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -MXene electrodes.

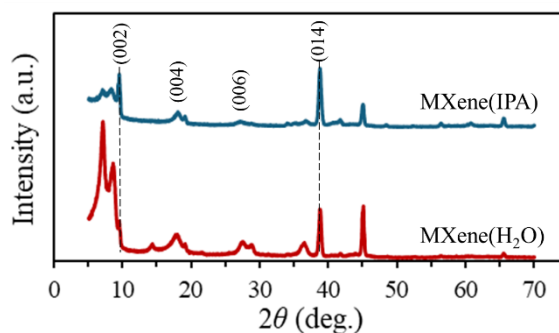


Fig.2. XRD patterns in the  $\theta$ - $2\theta$  scan mode of the  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -MXenes (IPA,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

### <参考文献>

- 1) M. Naguib et al., *Adv. Mater.* **23**, 4207(2011). 2) M. Alhabeb et al., *Chem. Mater.* **29**, 7633(2017)

6 Thin Films and Surfaces | Oral presentation : 6.4 Thin films and New materials

## **[7p-N202-1~14] 6.4 Thin films and New materials**

[7p-N202-1]

[Invited Talk] Elucidating the expansion mechanism of basal plane dislocations in 4H-SiC through first-principles calculations

○Masaki Sano<sup>1</sup>, Jun Kojima<sup>2</sup>, Shoichi Onda<sup>2</sup>, Takashi Yoda<sup>3</sup>, Takayuki Ohba<sup>3</sup>, Atushi Oshiyama<sup>2</sup>, Kenji Shiraishi<sup>2</sup> (1.Graduate School of Engineering, Nagoya Univ., 2.IMaSS, Nagoya Univ., 3.WOW Alliance, Inst. Sci. Tokyo.)

[7p-N202-2]

Construction of Combinatorial Experiments for Multinary Nitride Epitaxial Thin Films

○Takuto Soma<sup>1</sup>, Kohei Yoshimatsu<sup>1</sup>, Akira Ohtomo<sup>1</sup> (1.Science Tokyo)

[7p-N202-3]

Chemical Reactions upon Combinatorial Epitaxial Thin Films: High throughput exploration for Crystalline Phases and Physical Properties of Multinary Nitrides

○Takuto Soma<sup>1</sup>, Yushi Hiraide<sup>1</sup>, Hiroshi Kumigashira<sup>2</sup>, Kohei Yoshimatsu<sup>1</sup>, Akira Ohtomo<sup>1</sup> (1.Science Tokyo, 2.Tohoku Univ.)

[7p-N202-4]

High-Throughput Exploration of La-Nb-N Ternary Nitrides Utilizing Combinatorial Sputtering and NH<sub>3</sub> Annealing

○(M2)Yushi Hiraide<sup>1</sup>, Takuto Soma<sup>1</sup>, Hiroshi Kumigashira<sup>2</sup>, Kohei Yoshimatsu<sup>1</sup>, Akira Ohtomo<sup>1</sup> (1.Science Tokyo, 2.IMRAM, Tohoku Univ.)

[7p-N202-5]

Syntheses of Cu<sub>3</sub>N Epitaxial Thin Films by Dual-Source-type Mist CVD

○Ibuki Shoda<sup>1</sup>, Oka Daichi<sup>1</sup>, Hirose Yasushi<sup>1</sup> (1.Tokyo Metropolitan Univ.)

[7p-N202-6]

Phase decomposition of thermoelectric Ba<sub>1/3</sub>CoO<sub>2</sub> films at high temperatures

○(DC)Kungwan Kang<sup>1</sup>, Yuqiao Zhang<sup>2</sup>, Chuchu Yang<sup>3</sup>, Bin Feng<sup>3</sup>, Yuichi Ikuhara<sup>3</sup>, Ahrong Jeong<sup>4</sup>, Takashi Endo<sup>4</sup>, Yasutaka Matsuo<sup>4</sup>, Hiromichi Ohta<sup>4</sup> (1.IST-Hokkaido U., 2.Jiangsu U., 3.U. Tokyo., 4.RIES-Hokkaido U)

[7p-N202-7]

Fabrication of single phase Aurivillius-type bismuth iron oxyfluoride thin films

○Akiko Kamigaito<sup>1</sup>, Kei Shigematsu<sup>2</sup>, Tsukasa Katayama<sup>3</sup>, Yasushi Hirose<sup>4</sup>, Akira Chikamatsu<sup>1</sup> (1.Ochanomizu Univ., 2.MSL, Science Tokyo., 3.Hokkaido Univ., 4.Tokyo Metropolitan Univ.)

[7p-N202-8]

Defect-induced magnetism in Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> thin film

○(M2)Ryoken Nako<sup>1,2</sup>, Shamim Sarker<sup>1,2</sup>, Hiroyasu Yamahara<sup>1,2</sup>, Hitoshi Tabata<sup>1,2</sup> (1.Univ. of Tokyo, 2.Inst. For AI and Beyond)

[7p-N202-9]

A study on high-energy resolution fluorescence-detected soft X-ray absorption spectroscopy using a superconducting detector

○(B)Kota Naito<sup>1</sup>, Nobuo Nakajima<sup>2</sup>, Shintaro Yasui<sup>3</sup>, Shigetomo Shiki<sup>4</sup> (1.Dep. of Sci., Hiroshima Univ, 2.Grad. Sch. of Adv. Sci. & Eng., Hiroshima Univ., 3.ZC lab, Science Tokyo, 4.AIST)

---

[7p-N202-10]

Improvement of optical performance by TiO<sub>2</sub> as buffer layers and anti-reflection coatings in VO<sub>2</sub>-based smart windows

○(M1)Taiyo Hirono<sup>1</sup>, Md. Suruz Mian<sup>1</sup>, Kunio Okimura<sup>1</sup>, Tomohiko Nakajima<sup>2</sup>, Iwao Yamaguchi<sup>2</sup> (1.Graduate School of Engineering, Tokai Univ., 2.AIST)

---

[7p-N202-11]

High-Sensitivity and Reliability Gas Sensor Devices by Hybridizing Laser-Induced Graphene and Molybdenum Trioxide

○Akihiro Katsura<sup>1</sup>, Otoyoka Okanishi<sup>1</sup>, Yukiko Hirose<sup>1</sup>, Yuma Miura<sup>1</sup>, Wenliang Zhu<sup>1</sup>, Tohru Sugahara<sup>1</sup> (1.Kyoto Institute Univ.)

---

[7p-N202-12]

Structural analysis of SiO<sub>2</sub> optical thin films fabricated by sputtering and electron beam evaporation

○Weixin Ma<sup>1</sup>, Yuhang Yang<sup>1</sup>, Kota Morikawa<sup>1</sup>, Naoya Tajima<sup>1</sup>, Takayuki Matsudaira<sup>2</sup>, Hiroshi Murotani<sup>1</sup> (1.Tokai Univ., 2.Shincron Co., Ltd.)

---

[7p-N202-13]

Low Refractive Index SiO<sub>2</sub> Optical Thin Film Deposited by Sputtering and Electron Beam Evaporation part 4

○Kota Morikawa<sup>1</sup>, Tajima Naoya<sup>1</sup>, Matsudaira Takayuki<sup>2</sup>, Murotani Hiroshi<sup>1</sup> (1.Graduate School of Eng., Tokai Univ., 2.SHINCRON CO.LTD.)

---

[7p-N202-14]

PEDOT/PSS conductive coating for scintillator on the electron detector

○Tomoharu Oki<sup>1</sup> (1.Daiwa Techno Systems)

---



# 第一原理計算を用いた 4H-SiC に発生する基底面転位の拡張機構解明

## Elucidating the expansion mechanism of basal plane dislocations

### in 4H-SiC through first-principles calculations

名大院工<sup>1</sup>, 名大未来研<sup>2</sup>, 東京科学大学 WOW Alliance<sup>3</sup>

○佐野 雅季<sup>1</sup>, 小島 淳<sup>2</sup>, 恩田 正一<sup>2</sup>, 依田 孝<sup>3</sup>, 大場 隆之<sup>3</sup>, 押山 淳<sup>2</sup>, 白石 賢二<sup>2</sup>

Graduate School of Engineering, Nagoya Univ.<sup>1</sup>, IMaSS, Nagoya Univ.<sup>2</sup>, WOW Alliance, Inst. Sci. Tokyo<sup>3</sup>

E-mail: sano.masaki.k7@s.mail.nagoya-u.ac.jp

**1. 背景・研究目的** SiC はその優れた特性から Si に代わるパワーデバイス材料として注目を集めている物質である。しかし SiC デバイスの製造過程において基底面転位(BPD)と呼ばれる転位が発生する。この転位は SiC の基底面に発生する転位であり、2 本の部分転位 (PD) とその間に積層欠陥 (SF) を伴う転位構造を有する。そして形成された積層欠陥は、SiC デバイスの順方向動作時に拡張し、デバイスのオン動作時の電気抵抗を増大させ、デバイスの信頼性低下を招く[1]。これらの現象より基底面転位は、キャリアの再結合エネルギーを駆動力として拡張すると考察されており、拡張を抑制するための研究が行われてきた[1,2]。しかし未だ積層欠陥の微視的な拡張機構は十分に明らかになっていない。そのため本研究では、第一原理計算を用いて積層欠陥の微視的な拡張機構を明らかにすることを目的に研究を行った。また積層欠陥の拡張が再結合エネルギーにより促進される点[1]も考慮して、拡張機構の解明に取り組んだ。

**2. 計算モデル・計算手法** BPD の微視的な拡張機構を解析するために、積層欠陥の拡張前後を表現した原子モデルを作製した。Fig. 1(a)と(b)は積層欠陥の微視的な拡張機構の仮説と作製した原子モデルの内、ある一方の部分転位に着目した原子構造を示している。(a)と(b)の原子モデルから分かるように、部分転位のキンク構造(黒丸)のマイグレーションにより、積層欠陥が拡張するモデルを再現し、その拡張経路の解析に取り組んだ。これらの原子モデルはスーパーセル内に 1152 原子含まれる 4H-SiC スラブモデルに対して転位のバーガースベクトル  $\mathbf{b}$  に沿ってすべりを加えて構造最適化計算を実行することで、作製している。モデルに対する構造最

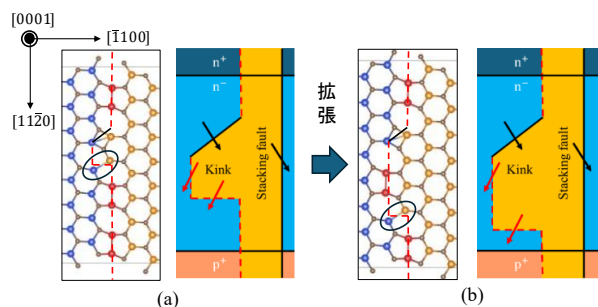


Fig. 1. Atomic configuration and schematic illustrations of Stacking fault expansion (a) before and (b) after migration. Blue and brown balls are Si atom and C atoms, respectively. Red and orange balls represent the Si core (PD) atoms and the Stacking fault (SF) atoms, respectively.

適化計算や電子状態の計算は、密度汎関数理論 (DFT)に基づく第一原理計算コードである VASP [4]を使用している。また異なる荷電状態の反応経路を比較するために、FNV 法による補正を実行している[5]

**3. 反応経路・活性化エネルギー解析結果** Fig. 2 に中性状態と電荷正状態において算出した反応経路のエネルギープロファイルと比較した結果を示している。それぞれの活性化エネルギー値は、中性状態において約 2[eV]、電荷正状態において 0.65[eV]と電荷正状態の方が低下する結果が得られた。これらの結果より我々は電荷正状態で拡張が主に進行していくと結論づけた。詳細な反応経路や安定構造は当日説明する。

最後に再結合が拡張に及ぼす影響を解析した。Fig. 2 に得られた二種類の反応経路をフェルミエネルギー  $E_F = 0.5$ [eV]と定義して比較した結果である。Fig. 2 の結果より電荷正状態における拡張の進行中に二つの荷電状態の相対的なエネルギーの大小関係が変化することが明らかとなった。また電子構造の解析結果より電荷正状態の準安定構造(B1)付近において再結合が発生しやすいことが判明した。今回の結果より Fig. 2 の実線で示す通り、二つの荷電状態間でキャリアを授受することで得られる低い活性化エネルギー経路で拡張が進行していくと我々は結論付けた。

**参考文献** [1] T. Kimoto et. al, Appl. Phys. Express 13, 120101 (2020) [2] T. Tawara et.al., J. Appl. Phys. 115101 (2016) [3] A. Iijima et. al, Philosophical magazine, 97(30), 2736-2752 (2017) [4] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B 59, 1758 (1999) [5] C. Freysoldt et. al, Phys. Rev. B., 97, 205425(2018)

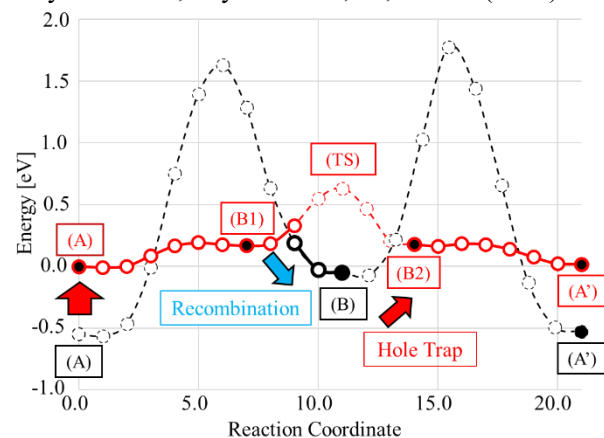


Fig. 2. Energy profile along the reaction pathway of Stacking fault expansion. The black and red line represents the neutral and positive charged state pathway, respectively. The solid line represents the proposed expansion pathway.

# 多元系窒化物エピタキシャル薄膜のコンビナトリアル実験系の構築

## Construction of Combinatorial Experiments for Multinary Nitride Epitaxial Thin Films

科学大物質理工<sup>1</sup> ○相馬 拓人<sup>1</sup>, 吉松 公平<sup>1</sup>, 大友 明<sup>1</sup>

Science Tokyo, Dept. Chem. Sci. Eng.<sup>1</sup> ○Takuto Soma<sup>1</sup>, Kohei Yoshimatsu<sup>1</sup>, Akira Ohtomo<sup>1</sup>

E-mail: soma@mct.isct.ac.jp

【背景】窒化物はセラミックスの重要な物質群の一つであるが、窒素の平衡蒸気圧の高さから焼結体や単結晶の合成が一般に困難である。そこでエピタキシャル薄膜合成技術を用い、窒化物を薄膜という形態で作製することによって詳細な電子物性が調査されてきた歴史的経緯がある。近年では多元系窒化物において様々な新規相の存在や新たな機能性が予測されているが[1], 合成の難しさから物質探索の実験効率は未だ低いといえる[2]。さらに、多元系窒化物のエピタキシャル薄膜は実現例が極めて少なく[3], その電子物性は殆ど未開拓である。そこでこの状況を打開するために、我々は多元系酸化物で発展してきたコンビナトリアル合成手法を多元系窒化物に適用した。多元系窒化物を高結晶性かつ高スループットで合成するため、プログラム制御下で薄膜成長が可能な超高真空・高温多元スパッタリング装置をベースにした実験系を構築した。

【結果と考察】Fig. 1 にコンビナトリアルスパッタリングシステムの写真と概要を示す。最大4元のターゲットから元素を供給し、基板回転やマスク移動と同期して交互積層することで、最大2インチφの基板上で薄膜の元素分布を任意に制御できる。また成長室は $10^{-7}$  Pa オーダーの超高真空を保ち、基板は約1000℃まで加熱が可能である。Fig. 2 に実際に作製した組成傾斜薄膜の写真を示す。ここでは、ターゲットにMgとMoの金属を使用し、成長中に適切な量の窒素ガスを導入することでMg-Mo-N三元系窒化物の組成傾斜薄膜を $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001)基板上に作製した。金属結合的で高い電気伝導性を示す黒色の $\text{MoN}_x$ から、イオン結合的で絶縁性を示す透明な $\text{MgN}_x$ まで連続的に光学特性・電気特性が変化していることがわかる。これらの結果は、コンビナトリアルスパッタリング法が多元系窒化物のハイスループット合成と電子物性調査に有効であることを示している。講演では、組成傾斜薄膜の詳細な組成分析・X線構造解析・光学特性・輸送特性のハイスループット評価の結果も紹介したい。

[1] W. Sun *et al.*, *Nat. Mater.* **18**, 732 (2019).

[2] K. R. Talley *et al.*, *Science* **374**, 1488 (2021).

[3] K. Hanzawa *et al.*, *ACS Appl. Electron. Mater.* **5**, 2793 (2023).

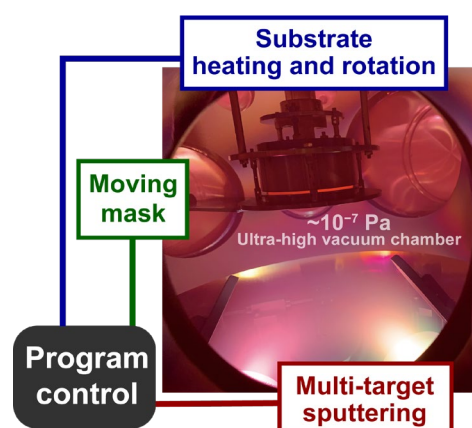


Fig. 1 Photograph and schematic of the combinatorial sputtering system used in this study.

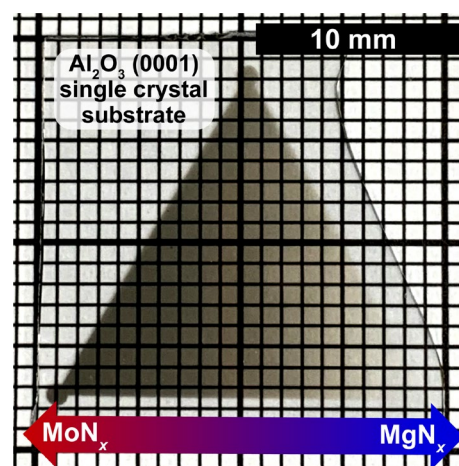


Fig. 2 Photograph of a composition-spread Mg-Mo-N epitaxial film.

# コンビナトリアルエピタキシャル薄膜における化学反応： 多元系窒化物の結晶相・物性のハイスループット探索

## Chemical Reactions upon Combinatorial Epitaxial Thin Films: High Throughput Exploration for Crystalline Phases and Physical Properties of Multinary Nitrides

科学大物質理工<sup>1</sup>, 東北大多元研<sup>2</sup>

○相馬 拓人<sup>1</sup>, 平出 悠士<sup>1</sup>, 組頭 広志<sup>2</sup>, 吉松 公平<sup>1</sup>, 大友 明<sup>1</sup>

Science Tokyo, Dept. Chem. Sci. Eng.<sup>1</sup>, Tohoku Univ., IMRAM<sup>2</sup>

○Takuto Soma<sup>1</sup>, Yushi Hiraide<sup>1</sup>, Hiroshi Kumigashira<sup>2</sup>, Kohei Yoshimatsu<sup>1</sup>, Akira Ohtomo<sup>1</sup>

E-mail: soma@mct.isct.ac.jp

【背景】近年の多元系窒化物における新たな結晶相や機能性の予測から、様々な物質において薄膜合成が試みられている。特に、ここ数年でコンビナトリアル合成によるハイスループット相探索[1]や、高結晶性なエピタキシャル薄膜合成による物性解明[2]が実現されはじめた。しかしながらハイスループットと高結晶性を両立する研究はまだ殆ど実現されておらず、結晶相と物性の同時高速探索は発展途上である。そこで我々は、それらを両立できるコンビナトリアルエピタキシャル実験系を構築した。その一方で、近年のインフォマティクス的なアプローチにより窒化物は特異的に高い準安定性を一般に示すことが明らかになった[3]。非平衡合成である薄膜成長は準安定相を合成できるメリットを有するが、逆に準安定相に落ち込むことによる相探索空間の狭窄が報告されつつある[4,5]。実際に、我々の研究でも Mg-Mo-N 系の薄膜成長においてほぼ全組成で①準安定相である岩塩型( $\text{Mg}_x\text{Mo}_{1-x}\text{N}_{1-\delta}$ )のみが成長した。そこで、コンビナトリアルエピタキシャル薄膜を前駆体に用いた化学反応を開拓することで様々な結晶相や物性の高速探索に取り組んだ。

【結果と考察】Fig. 1 に実験の概要を示す。最大 2 インチ  $\phi$  の薄膜前駆体を分割することで複数の化学反応を高い効率と再現性で実行することができる。直接合成により作製された①準安定相岩塩型( $\text{Mg}_x\text{Mo}_{1-x}\text{N}_{1-\delta}$ )の組成傾斜エピタキシャル薄膜を前駆体に用い、 $\text{NH}_3$  気流下アニール (Reaction A) と  $\text{NH}_3$  気流下での Mg 粉末との固相反応 (Reaction B) を行った。その結果、②六方晶 MoN や③層状  $\text{MgMoN}_2$  の熱力学的安定相が特定の組成領域にエピタキシャル成長し、様々な Mg-Mo-N 三元系窒化物の輸送特性や光学特性の物性が 1 枚の薄膜前駆体から明らかになった (Fig. 2)。

[1] A. Zakutayev *et al.*, *Chem. Mater.* **34**, 1418 (2022). [2] K. Hanzawa *et al.*, *ACS Appl. Electron. Mater.* **5**, 2793 (2023). [3] W. Sun *et al.*, *Sci. Adv.* **2**, e1600225 (2016). [4] A. Zakutayev *et al.*, *Nat. Synth.* **3**, 1471 (2024). [5] S. Kageyama *et al.*, *Adv. Electron. Mater.* 2400880 (2025).

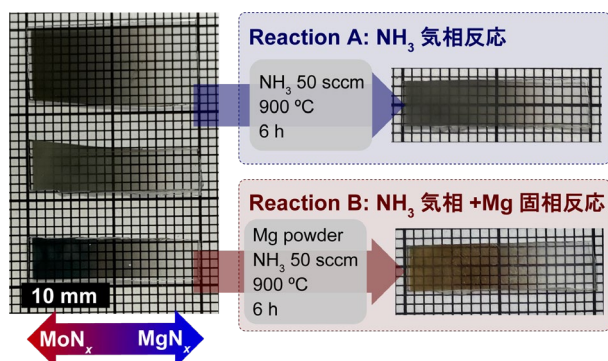


Fig. 1 Photograph and schematic of the chemical reactions upon combinatorial epitaxial films.

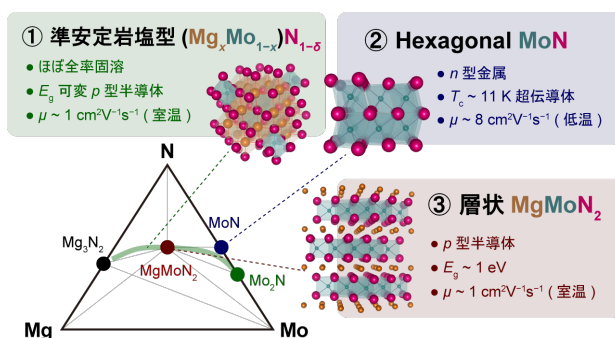


Fig. 2 Summary of the high-throughput exploration for crystalline phases and physical properties of Mg-Mo-N system.



# コンビナトリアルスパッタ法と $\text{NH}_3$ アニールを駆使した La-Nb-N 三元系窒化物のハイスループット探索 High-Throughput Exploration of La-Nb-N Ternary Nitrides Utilizing Combinatorial Sputtering and $\text{NH}_3$ Annealing

科学大物質理工<sup>1</sup>, 東北大多元研<sup>2</sup>

○(M2)平出 悠士<sup>1</sup>, 相馬 拓人<sup>1</sup>, 組頭 広志<sup>2</sup>, 吉松 公平<sup>1</sup>, 大友 明<sup>1</sup>

Science Tokyo, Dept. Chem. Sci. Eng<sup>1</sup>, IMRAM, Tohoku Univ.<sup>2</sup>

○Yushi Hiraide<sup>1</sup>, Takuto Soma<sup>1</sup>, Hiroshi Kumigashira<sup>2</sup>, Kohei Yoshimatsu<sup>1</sup>, Akira Ohtomo<sup>1</sup>

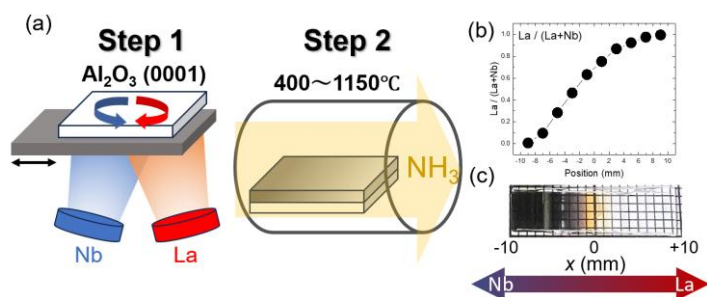
E-mail: hiraide.y.aa@m.titech.ac.jp

【背景】窒化物は強固な共有結合に由来し、高い硬度や超伝導転移温度を示す材料であるが、窒素の高い平衡蒸気圧により合成は困難である。近年では単純窒化物に加え、複数の金属元素を含む多元系窒化物において多数の新規相が予測され、注目を集めている[1]。La-Nb-N 系に着目すると、層状ペロブスカイト型構造を持つ  $\text{La}_3\text{Nb}_2\text{N}_6$  など固体化学・物性物理学的に興味深い相が発見されているが[2]、その物性は殆ど明らかになっておらず他の組成比を持つ結晶相も発見されていない。そこで本研究では、コンビナトリアルスパッタ法と  $\text{NH}_3$  アニールを組み合わせることで、La-Nb-N 三元系窒化物の結晶相と物性のハイスループット探索を行ったので報告する。

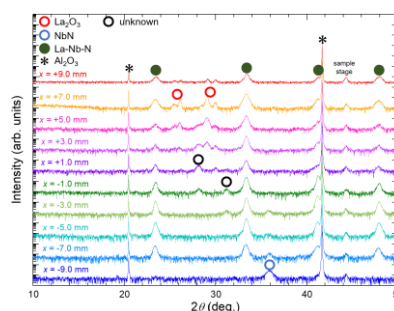
【結果と考察】基板回転とマスク移動をプログラム制御しながら多元スパッタリング成長を行い [Step 1, Fig. 1(a)],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001)基板上に La/(La+Nb)比率が 0~100%の組成傾斜を持つ La-Nb 金属薄膜を作製した[Fig. 1(b)]。この薄膜を  $\text{NH}_3$  フロー下で熱処理し[Step 2, Fig. 1(a)], 様々なカチオン比を持つ La-Nb-N 三元系窒化物の多結晶薄膜を一括合成した。1000 °Cで熱処理した薄膜では、試料位置に応じて黒色金属の NbN から褐色半導体、透明絶縁体へと変化する様子が観察された[Fig. 1(c)]。X線回折プロファイル (Fig. 2) ではペロブスカイト型  $\text{LaWN}_3$  (褐色半導体) と推定される構造から多数の反射が観測され[3,4], 新規 La-Nb-N 相の合成が示唆された。講演では光学・輸送特性や電子構造の評価についても報告する。

[1] W. Sun *et al.*, *Nat. Mater.* **18**, 732 (2019). [2] L. Cario *et al.*, *J. Solid State Chem.* **162**, 90 (2001).

[3] K. R. Talley *et al.*, *Science* **374**, 1488 (2021). [4] R. W. Smaha *et al.*, *Phys. Rev. Mater.* **7**, 084411 (2023).



**Fig. 1** (a) Schematics of the synthesis method for La-Nb-N composition spread films. (b) Cation composition ratios plotted against the sample position. (c) The photograph of a sample annealed at 1000 °C.



**Fig. 2** X-ray diffraction profiles for La-Nb-N films annealed at 1000 °C.  $x$  corresponds to the sample position shown in Fig. 1(c).

## デュアルソース式ミスト化学気相成長法による Cu<sub>3</sub>N エピタキシャル薄膜の合成

### Syntheses of Cu<sub>3</sub>N Epitaxial Thin Films by Dual-Source-type Mist CVD

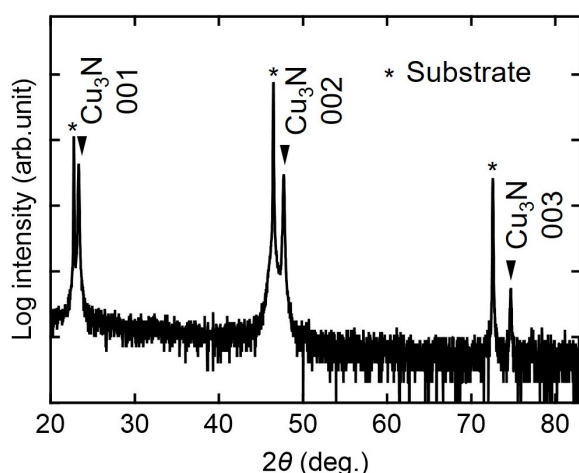
都立大院理<sup>1</sup>, <sup>○</sup>(M2) 庄田 伊吹<sup>1</sup>, 岡 大地<sup>1</sup>, 廣瀬 靖<sup>1</sup>

Tokyo Metropolitan Univ.<sup>1</sup>, <sup>○</sup>I. Shoda<sup>1</sup>, D. Oka<sup>1</sup>, Y. Hirose<sup>1</sup>

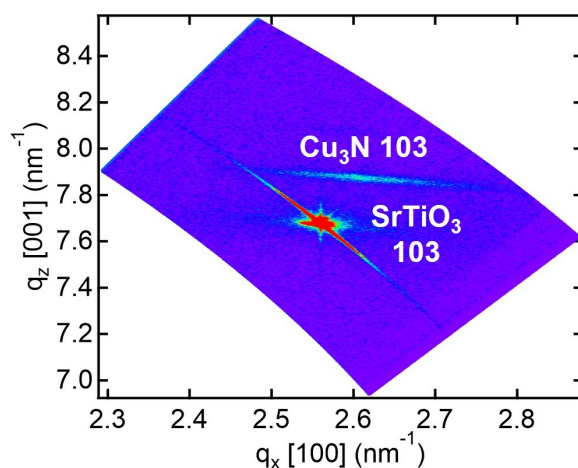
E-mail: shoda-ibuki@ed.tmu.ac.jp

窒化銅 Cu<sub>3</sub>N はバンドギャップが約 1 eV の両極性を示す半導体であり、可視光領域で強い光学吸収を示すことから薄膜太陽電池の光吸収層などへの応用が期待されている<sup>1</sup>。応用に向けた低コスト・高効率な成膜手法の開発が求められており、大気圧下の溶液プロセスであるミスト化学気相成長 (CVD) 法は有望な候補である。これまでに、成長温度 300 °C での合成が報告されたが<sup>2</sup>、結晶性や膜厚の改善が必要である。我々は、2 種類の溶液を使用したデュアルソース式の構成を用いることで、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)および YSZ(111)基板上において 500 °C 以上での高温成膜が可能となり、結晶性が向上することを見出した<sup>3</sup>。本研究では上記の基板よりも格子整合度の高い SrTiO<sub>3</sub>(100)基板上での合成を行ったので報告する。

合成にはファインチャンネル式ミスト CVD を用いた。添加物を加えた銅アセチルアセトナート水溶液とアンモニア水溶液をそれぞれ独立した溶液源として霧化し、N<sub>2</sub> ガス及び O<sub>2</sub> ガスのフローにより、600 °C に加熱した SrTiO<sub>3</sub>(100)単結晶基板上に搬送して薄膜を合成した。X 線回折  $\theta$ -2 $\theta$  パターンでは基板のピークに加えて Cu<sub>3</sub>N の 00 $l$  ピークのみが観察され (Figure 1)、逆格子マップではスポット状のピークが観察された (Figure 2)。これらの結果から (001)配向のエピタキシャル薄膜が得られたことが示された。講演では合成条件検討の結果に加えて、電気特性などの物性についても議論する予定である。



**Figure 1** X-ray diffraction  $\theta$ -2 $\theta$  patterns of Cu<sub>3</sub>N epitaxial thin film on SrTiO<sub>3</sub> substrate.



**Figure 2** X-ray diffraction reciprocal space map around the 103 peak for Cu<sub>3</sub>N epitaxial thin film on SrTiO<sub>3</sub> substrate.

[1] K. Matsuzaki *et al.*, Adv. Mater. **30**, 1801968 (2018). [2] T. Yamaguchi *et al.*, Appl. Phys. Express **13**, 075505 (2020). [3] 庄田他、2025 年度春季応用物理学会



## Phase decomposition of thermoelectric $\text{Ba}_{1/3}\text{CoO}_2$ films at high temperatures

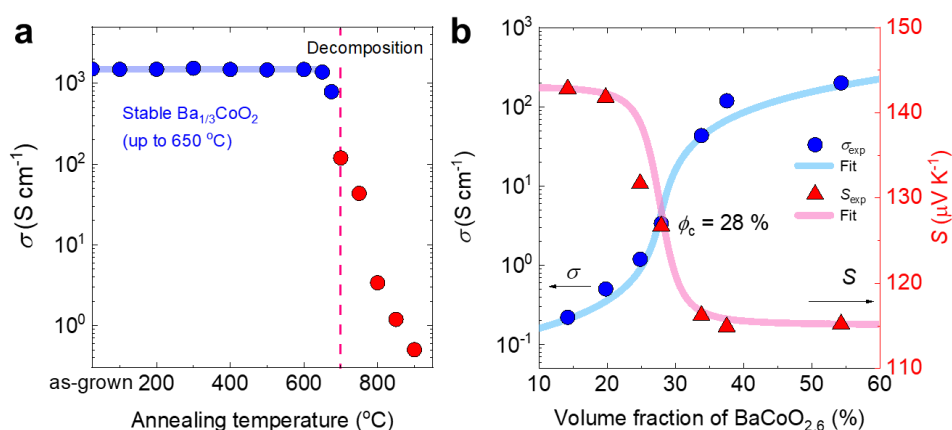
IST-Hokkaido U.<sup>1</sup>, Jiangsu U.<sup>2</sup>, U. Tokyo.<sup>3</sup>, RIES-Hokkaido U.<sup>4</sup>, °Kunwang Kang<sup>1</sup>, Yuqiao Zhang<sup>2</sup>, Chuchu Yang<sup>3</sup>, Bin Feng<sup>3</sup>, Yuichi Ikuhara<sup>3</sup>, Ahrong Jeong<sup>4</sup>, Takashi Endo<sup>4</sup>, Yasutaka Matsuo<sup>4</sup>, and Hiromichi Ohta<sup>4</sup>

E-mail: kkwjjang2@gmail.com / hiromichi.ohta@es.hokudai.ac.jp

R-SPE-grown  $\text{Ba}_{1/3}\text{CoO}_2$  epitaxial films<sup>[1]</sup> exhibit a relatively high thermoelectric figure of merit ( $ZT$ ) of 0.55 at 600 °C in air<sup>[2]</sup>, which is comparable to that of commercially available p-type PbTe<sup>[3]</sup>. We confirmed the single-crystal  $\text{Ba}_{1/3}\text{CoO}_2$  obtained by substrate exfoliation identical thermoelectric properties without degradation<sup>[4]</sup>. For high-power thermoelectric energy conversion, bulk thermoelectric materials with low cost fabrication such as ceramics would be required. However, the thermoelectric  $ZT$  of reported  $\text{Ba}_{1/3}\text{CoO}_2$  ceramics<sup>[5]</sup> is very low compared to the epitaxial films, likely due to the decomposition of  $\text{Ba}_{1/3}\text{CoO}_2$  occurs above 650 °C<sup>[2]</sup>.

Here, we systematically investigated the phase decomposition behavior of  $\text{Ba}_{1/3}\text{CoO}_2$  epitaxial films at high temperatures. We analyzed crystalline phases after thermal annealings at several temperatures, as well as measurement of thermoelectric properties at room temperature.

After annealing above 650 °C,  $\text{Ba}_{1/3}\text{CoO}_2$  epitaxial films decomposed into  $\text{BaCoO}_{3-x}$  ( $x = 0$  and 0.4) epitaxial films and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non-oriented polycrystalline films. Note that  $\text{BaCoO}_{2.6}$  ( $x = 0.4$ ) is a semiconductor and  $\text{BaCoO}_3$  ( $x = 0$ ) is an insulator. **Figure a** shows the annealing temperature dependence of electrical conductivity (RT) after annealing. After annealing below 650 °C, the conductivity does not change, while above 650 °C, the conductivity exponentially decreases with annealing temperature. To clarify the origin of the degradation of electrical conductivity, we calculated the volume fraction of semiconducting  $\text{BaCoO}_{2.6}$  in the films composed of  $\text{BaCoO}_{2.6}$ ,  $\text{BaCoO}_3$ , and  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , by analyzing in-plane X-ray Bragg diffraction peaks. The volume fraction of semiconducting  $\text{BaCoO}_{2.6}$  decreased gradually with increasing annealing temperature. **Figure b** shows the electrical conductivity and thermopower of the annealed films (RT) as a function of  $\text{BaCoO}_{2.6}$  volume fraction. Although data at each endpoint are unavailable, the electrical conductivity and thermopower appear to follow standard percolation theory. These results indicate that high temperature sintering of  $\text{Ba}_{1/3}\text{CoO}_2$  ceramics result in the decomposition into  $\text{BaCoO}_{2.6}$ ,  $\text{BaCoO}_3$ , and  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , and degradation of thermoelectric properties. Therefore, the development of low-temperature sintering technique is essential for realizing practical  $\text{Ba}_{1/3}\text{CoO}_2$  ceramics.



**Figure |** (a) RT electrical conductivity of the  $\text{Ba}_{1/3}\text{CoO}_2$  epitaxial film after annealing at high temperatures in air. (b) RT electrical conductivity and thermopower vs. volume fraction of  $\text{BaCoO}_{2.6}$

[1] Y. Takashima *et al.*, *J. Mater. Chem. A* 9, 274 (2021). [2] X. Zhang *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14, 33355 (2022). [3] Y. Zhang and H. Ohta, *NPG Asia Mater.* 15, 67 (2023). [4] K. Kang *et al.*, *ACS Appl. Electron. Mater.* 5, 5749 (2023). [5] J. Liu *et al.*, *Scripta Mater.* 100, 63 (2015).

# 単相オーリビリウス型鉄酸フッ化ビスマス薄膜の作製

## Fabrication of single phase Aurivillius-type bismuth iron oxyfluoride thin films

お茶大理<sup>1</sup>, 東京科学大フロンティア研<sup>2</sup>, 北大電子研<sup>3</sup>, 都立大理<sup>4</sup>

○上垣外 明子<sup>1</sup>, 重松 圭<sup>2</sup>, 片山 司<sup>3</sup>, 廣瀬 靖<sup>4</sup>, 近松 彰<sup>1</sup>

Ochanomizu Univ.<sup>1</sup>, MSL, Science Tokyo.<sup>2</sup>, Hokkaido Univ.<sup>3</sup>, Tokyo Metropolitan Univ.<sup>4</sup>

○Akiko Kamigaito<sup>1</sup>, Kei Shigematsu<sup>2</sup>, Tsukasa Katayama<sup>3</sup>, Yasushi Hirose<sup>4</sup>, Akira Chikamatsu<sup>1</sup>

E-mail: g2570606@edu.cc.ocha.ac.jp

【はじめに】強誘電体はバンドギャップよりも大きな光起電力を発生するため、有望な太陽電池材料として注目されている[1]。しかし多くの酸化物強誘電体のバンドギャップは約 3 eV 以上であり、太陽光を効率的に吸収できない[2]。最近、オーリビリウス型鉄酸フッ化ビスマス  $\text{Bi}_{1.8}\text{FeO}_2\text{F}_4$  が室温で強誘電体であることが報告され、第一原理計算から  $\text{Bi}_2\text{FeO}_2\text{F}_4$  が小さなバンドギャップ (0.82 eV) をもつことが予測された[3]。しかしながら、報告された物質はバルク体のみであり、単相  $\text{Bi}_{2-x}\text{FeO}_2\text{F}_4$  単結晶薄膜の作製例はない。本研究では、固相エピタキシー法により、 $\text{Bi}_2\text{FeO}_x$  アモルファス薄膜のフッ化から単相のオーリビリウス型鉄酸フッ化ビスマス薄膜の作製に成功したので報告する。

【実験手法】前駆体アモルファス薄膜は、 $\text{Bi}_2\text{FeO}_x$  ターゲットのパルスレーザー堆積法により  $\text{SrTiO}_3(100)$  基板の上に室温、 $\sim 2 \times 10^{-7}$  Torr で堆積させた。これをポリフッ化ビニリデン(PVDF)とともに Ar 雰囲気下で 350 °C、12 時間加熱しフッ化した。その後、得られた薄膜の表面をイソプロピルアルコール(IPA)に浸した綿棒で擦ったあと、IPA に浸漬して 3 分間超音波洗浄した。薄膜の結晶構造は X 線回折測定(XRD)、フッ素導入と鉄の価数は X 線光電子分光法(XPS)により確認した。

【結果と考察】Fig. 1. に XRD による  $\text{Bi}_2\text{FeO}_x$  前駆体薄膜、フッ化後の薄膜、洗浄後の薄膜の面直方向の  $\theta$ -2 $\theta$  回折パターンをそれぞれ示す。前駆体のパターンには基板以外のシグナルが観測されず、アモルファスとして堆積したことを示唆している。一方、フッ化後の薄膜のパターンには、オーリビリウス型鉄酸フッ化ビスマス(Fig. 2. (a))のピークの他に、層状酸フッ化物 BiOF (Fig. 2. (b))のピークが確認された。洗浄後の薄膜のパターンをみると、BiOF のピークが消失し、オーリビリウス型鉄酸フッ化ビスマスのシグナルのみが確認された。以上から、 $\text{Bi}_2\text{FeO}_x$  前駆体薄膜は PVDF との加熱により基板付近にオーリビリウス型鉄酸フッ化ビスマスと表面付近に配向した BiOF が形成され、BiOF は洗浄により容易に除かれ単相オーリビリウス型鉄酸フッ化ビスマス薄膜が得られることが明らかになった。

【参考文献】[1] H. Matsuo *et al.*, Nat. Commun. **8**, 207 (2017). [2] I. Grinberg *et al.*, Nature **503**, 509 (2013). [3] O. Mentré *et al.*, Chem. Mater. **34**, 5706 (2022).

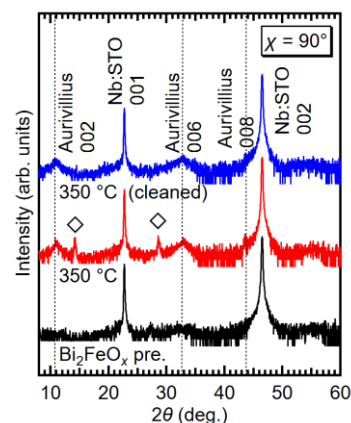


Fig. 1.  $\theta$ -2 $\theta$  X-ray diffraction patterns of the precursor film, film fluorinated at 350 °C and the cleaned film. ◇ indicates the BiOF diffraction peaks.

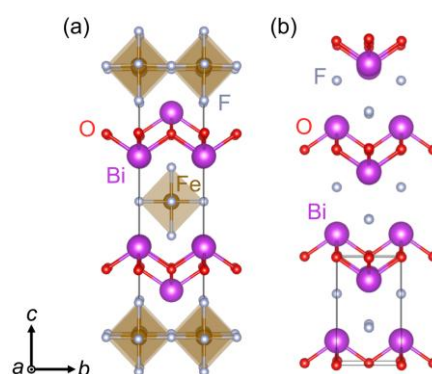


Fig. 2. Crystal structure of (a) Aurivillius bismuth iron oxyfluoride and (b) BiOF (3 unit cells).

# Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 薄膜における欠陥誘起磁性

## Defect-induced magnetism in Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> thin film

東大院工<sup>1</sup>, 東大 Beyond AI 推進機構<sup>2</sup> ○(M2)名幸 諒研<sup>1,2</sup>, Sarker Md Shamim<sup>1,2</sup>, 山原 弘靖<sup>1,2</sup>, 田畑 仁<sup>1</sup>

Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, Inst. For AI and Beyond<sup>2</sup>, °Ryoken Nako<sup>1,2</sup>, Sarker Md Shamim<sup>1,2</sup>, Hiroyasu Yamahara<sup>1,2</sup>, Hitoshi Tabata<sup>1,2</sup>

E-mail: [nako@bioxide.t.u-tokyo.ac.jp](mailto:nako@bioxide.t.u-tokyo.ac.jp)

希土類ガーネットである Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> は格子定数 12.376 Å をもち、スピン波伝播材料 Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (12.38 Å) と格子整合がよいため基板材料としてよく用いられる。十二面体サイトに位置する Gd<sup>3+</sup> イオンはハイパーカゴメ格子を形成し<sup>[1]</sup>、全元素の中で最大のスピン 7/2 をもつが、軌道の局在のため他の Gd<sup>3+</sup> との反強磁性結合が弱く、ゆえに Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> は常磁性を示す。一方、格子欠陥による強磁性の誘起は報告例が多く存在する。<sup>[2]</sup> Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> に対し酸素空孔を積極的に導入することで Gd<sup>3+</sup> の軌道を広げ Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の磁性を制御できれば、それを介し隣接磁性層の磁氣的制御が容易になる。そこで本研究では Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> に対して 3% の格子不整合度をもつ Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (12.01 Å) を基板に選び、Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 薄膜における欠陥誘起磁性の発現を目的とした。

1250°C で焼結した Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ターゲットを用いて、基板温度 750°C、酸素分圧 0.1 Pa の下、パルスレーザー堆積法により Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (001) 基板上にエピタキシャル成長した。Fig.1 に試料の X 線回折測定結果を示す。酸素空孔による Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の格子膨張が確認された。Fig.2 に SQUID による一定磁場下の磁化-磁場特性を示す。磁場 5000 Oe において磁化の飽和が見られた。飽和磁化は最大で 87 emu/cm<sup>3</sup> に達したことから、異常磁性の発現が確認された。また 800°C でアニールを行った結果、飽和磁化の減少が確認された。加えて、結晶性の悪化に伴い飽和磁化が増加する傾向が見られた。これらの結果は Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の異常磁性の原因が酸素空孔にあることを示唆している。

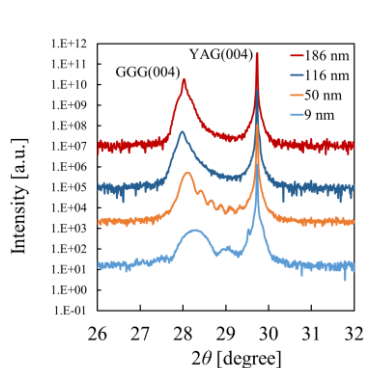


Fig.1 2θ-ω scan

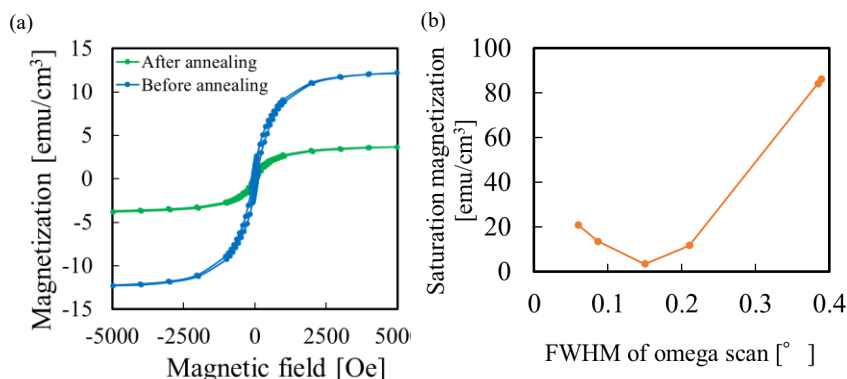


Fig.2(a) M-H curve (b) FWHM of ω scan dependence of saturation magnetization

謝辞 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 JPMJCR2202、AMED の課題番号 JP22zr0127006、JSPS 科研費 JP20H05651、25H00730、25H02602 の助成を受けたものです。

## 参考文献

- [1] J. Paddison, *et al.*, Science 350, 179 (2015).
- [2] K. Potzger, *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. 323, 1551 (2011).

## 超伝導 X 線検出器を用いた 高エネルギー分解蛍光検出軟 X 線吸収分光法の試み

A study on high-energy resolution fluorescence-detected soft X-ray absorption spectroscopy using a superconducting detector

広島大理<sup>1</sup>, 広島大院先進理工<sup>2</sup>, 東京科学大 ZC 研<sup>3</sup>, 産総研<sup>4</sup>

○(B)内藤康太<sup>1</sup>, 中島伸夫<sup>2</sup>, 安井伸太郎<sup>3</sup>, 志岐成友<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Dep. of Sci., Hiroshima Univ., <sup>2</sup>Grad. Sch. of Adv. Sci. & Eng., Hiroshima Univ.,

<sup>3</sup>ZC lab, Science Tokyo, <sup>4</sup>AIST,

○Kota Naito<sup>1</sup>, Nobuo Nakajima<sup>2</sup>, Shintaro Yasui<sup>3</sup>, Shigetomo Shiki<sup>4</sup>

E-mail: [naito-kota@hiroshima-u.ac.jp](mailto:naito-kota@hiroshima-u.ac.jp)

超伝導トンネル接合を利用した超伝導 X 線検出器はエネルギー分解能の高さ (~6 eV) から、硬 X 線領域で一般的なシリコンドリフト検出器と同様の感覚で、軟 X 線領域の吸収分光測定 (XAS) に利用可能である<sup>[1]</sup>。さらに、蛍光線を選別することで、スペクトル構造を反映する電子状態の同定や、高エネルギー分解蛍光検出 XAS (HERFD-XAS) が軟 X 線領域でも可能になると期待される。本研究では、強誘電性が期待されるチタン酸ストロンチウム薄膜の酸素 2p 電子状態の異方性を解明することを目指し、超伝導 X 線検出器を用い XAS を測定した。軟 X 線領域には、3d 遷移金属の L 吸収端に加え、酸化物や窒化物の酸素や窒素の K 吸収端がある。軌道混成したこれらの電子状態を、測定配置を変えずに手軽にかつエネルギー分解能高く観測できる点が魅力である。

XAS 測定は KEK-PF BL-12A で行った。図に Nb5%置換 SrTiO<sub>3</sub> 単結晶の Ti L および酸素 K XAS を示す。酸素 K XAS においては、酸素 K $\alpha$  発光全体を検出した場合 (赤実線) と発光エネルギーが高い非結合バンドからの K $\alpha$  発光を検出した場合 (青破線) で強度に違いがみられた。同様の測定を行った LSAT 基板上に蒸着した SrTiO<sub>3</sub> 薄膜 (ca. 1%の圧縮歪み) では、この違いは見られなかった。これは結晶の対称性による酸素 2p 軌道と Ti 3d 軌道の混成状態の変化に由来すると考えられる。この考察を確かめるために、X 線入射角 (0°と 60°)

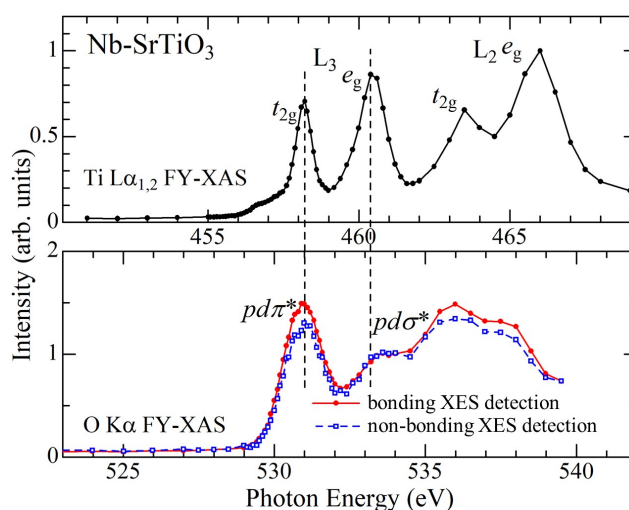


図: 超伝導 X 線検出器で測定した (上) Ti-L XAS と (下) 酸素 K XAS。後者では、検出する蛍光線の違いでスペクトル強度に違いがみられた。

による違いを薄膜と単結晶の両方で調べた。単結晶は顕著な違いがなかった一方、薄膜では 60° 入射で  $pd\pi^*$  ピークの強度が大きく減少する結果が得られた。格子歪みによって Ti と酸素の軌道混成が変化することが明らかになった。特に、酸素 2p 軌道の変化が大きいことが興味深い。

今回、超伝導 X 線検出器を用いることで、比較的簡便に軟 X 線版 HERFD-XAS 測定に成功した。特に、重要なが X 線分光学的には十分に測定されてこなかった機能性材料の酸素や窒素など、誘電体や圧電体中のアニオン電子状態の異方性を調べる手段として極めて有効である。

[1] M. Ohkubo, S. Shiki *et al.*, “X-ray absorption near edge spectroscopy with a superconducting detector for nitrogen dopants in SiC”, Sci. Rep. 2,831 (2012).



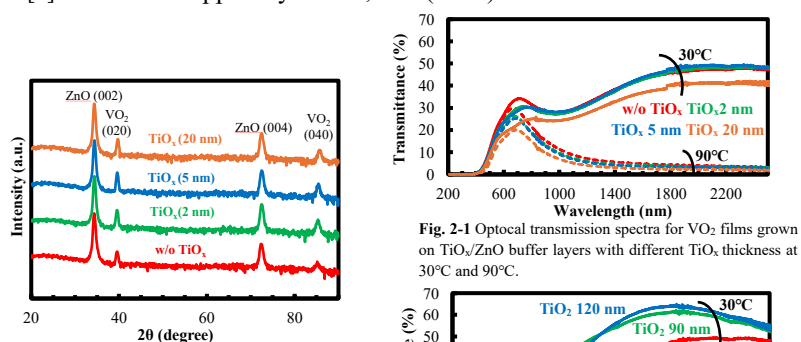
VO<sub>2</sub> スマートウィンドウにおけるバッファ層及び反射防止膜としての TiO<sub>2</sub> による光学特性の改善Improvement of optical performance by TiO<sub>2</sub> as buffer layers and anti-reflection coatings in VO<sub>2</sub>-based smart windows.東海大院工<sup>1</sup> 産業技術総合研究所<sup>2</sup>○廣野 太陽<sup>1</sup>, モハメッド シュルズ ミヤ<sup>1</sup>, 沖村 邦雄<sup>1</sup>, 中島 智彦<sup>2</sup>, 山口 巖<sup>2</sup>Graduate School of Engineering, Tokai Univ.<sup>1</sup> National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.<sup>2</sup>○Taiyo Hirono<sup>1</sup>, Md. Suruz Mian<sup>1</sup>, Kunio Okimura<sup>1</sup>, Tomohiko Nakajima<sup>2</sup>, and Iwao Yamaguchi<sup>2</sup>E-mail: [5CEIM040@tokai.ac.jp](mailto:5CEIM040@tokai.ac.jp)

二酸化バナジウム(VO<sub>2</sub>)は室温で単斜晶系の結晶構造を有し、約 68℃で正方晶系の結晶構造へと転移し、それに伴い、抵抗値が 4~5 桁変化する絶縁体—金属転移特性(Insulator-Metal Transition : IMT)を引き起こす<sup>[1]</sup>. この特性により、VO<sub>2</sub>は赤外光領域において透過率を自動調光するスマートウィンドウ材料として有望視されている. スマートウィンドウでは、可視光透過率( $T_{lum}$ )と太陽光透過率( $T_{sol}$ )があり、IMT 前後の透過率の差( $\Delta T_{sol}$ )が重要である. しかし、VO<sub>2</sub> スマートウィンドウにおいて、 $T_{lum}$ と  $\Delta T_{sol}$ の両方を向上させることは依然として大きな課題となっている<sup>[2]</sup>. この課題へ対処するために、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)をバッファ層としての結晶性改善と反射防止膜(Anti-Reflection Coating : ARC)による透過率向上の二つの観点から導入し、VO<sub>2</sub> スマートウィンドウの光学特性の改善を目指した<sup>[3]</sup>. バッファ層として成膜した極薄 TiO<sub>2</sub> は連続膜とはいえないため、以下 TiO<sub>x</sub> と記す. 本研究では、VO<sub>2</sub>の結晶性改善を目的としてバッファ層である ZnO/glass 上に極薄 TiO<sub>x</sub> を導入するとともに、TiO<sub>2</sub> ARC が VO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub>/ZnO/glass 構造のスマートウィンドウ性能に及ぼす影響を調べた.

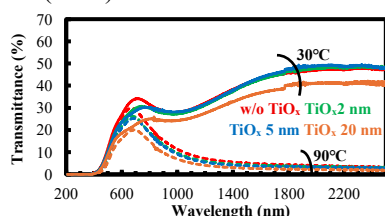
実験では、まず b 軸配向を持つ VO<sub>2</sub>結晶の成長を促進するために、酸化亜鉛(ZnO)をガラス基板(10×10×0.7 mm<sup>3</sup>)上に成膜した. Zn ターゲットを用いた反応性スパッタリングにより、厚さ 220 nm の ZnO バッファ層を堆積した. 続いて、バッファ層としての極薄 TiO<sub>x</sub> を、膜厚を 2-20 nm と変化させながら、同様に反応性スパッタリングによって成膜した. 次に、厚さ 120 nm の VO<sub>2</sub> は RF マグネトロンスパッタリング法により、成膜条件として基板温度 260℃、全圧 0.5 Pa、Ar 流量 50 sccm、O<sub>2</sub> 流量 1.0 sccm、RF power 200 W、基板バイアス電力 18W、成膜時間 20 min で行った. 最後に、TiO<sub>2</sub> ARC は、Ti ターゲットを用いた反応性スパッタリングにより成膜し、膜厚を 90-120 nm の範囲で変化させた.

**Fig. 1** はバッファ層 TiO<sub>x</sub>の膜厚を変化させた VO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub>/ZnO/glass の XRD パターンである. すべてのサンプルで  $2\theta = 34.4^\circ$  および  $72.5^\circ$  付近に ZnO (002), (004) の c 軸配向ピークが、また、 $2\theta = 39.8^\circ$  及び  $85.9^\circ$  付近に VO<sub>2</sub> (020), (040) の b 軸配向ピークが確認され、ZnO 上での VO<sub>2</sub> の b 軸配向成長が示された. さらに、ロックイングカーブ測定により VO<sub>2</sub> (020)面の FWHM を評価した結果、TiO<sub>x</sub> 膜厚 0, 2, 5, 20 nm における FWHM はそれぞれ  $5.34^\circ$ ,  $3.63^\circ$ ,  $3.61^\circ$ ,  $4.42^\circ$  であり、TiO<sub>x</sub> 膜厚が 2, 5 nm 時に結晶性の改善がよく見られた. **Fig. 2-1** は VO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub>/ZnO/glass の TiO<sub>x</sub> の膜厚を変化させたときの 30℃及び 90℃の分光測定結果である. バッファ層に TiO<sub>x</sub> を導入したことにより、高温相で透過率が低下し、 $\Delta T_{sol}$  の値の向上につながった. **Fig. 2-2** では、TiO<sub>2</sub> (ARC)/VO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub> (5 nm)/ZnO/glass の TiO<sub>2</sub> ARC の膜厚を変化させたときの 30℃及び 90℃の分光測定結果である. TiO<sub>2</sub> ARC によって赤外域全体での透過率が向上した. **Table 1** および **Table 2** には、それぞれ TiO<sub>x</sub> バッファ層および TiO<sub>2</sub> ARC の膜厚変化に対する性能評価結果を示す. まず、バッファ層 TiO<sub>x</sub> は高温相で透過率が下がることにより、TiO<sub>x</sub> を導入していないサンプルの  $\Delta T_{sol}$  が 13.9%に対し、TiO<sub>x</sub> 5 nm のサンプルでは 15.0%と 1.1%の改善が見られた. また、厚さ 90 nm の TiO<sub>2</sub> ARC を導入したサンプルでは  $\Delta T_{sol}$  が 6.0%向上し、21.0%に達した. 本発表では、バッファ層 TiO<sub>x</sub> による VO<sub>2</sub> への影響と TiO<sub>2</sub> ARC の膜厚変化による透過率の変動について報告する.

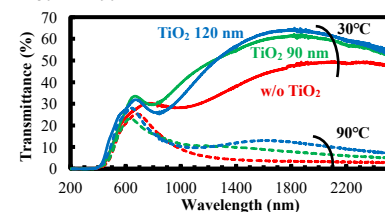
- [1] A. Zylbersztein, N. F. Mott, Phys. Rev. B **11**, 4383 (1975). [2] K. Okimura *et al.* Sol. Ener. Mater. Sol. Cells **251**, 112162 (2003).  
[3] P. Jin *et al.* Appl. Phys. A **77**, 455 (2003).



**Fig. 1** XRD measurement results (2θ-ω scan) for VO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub>/ZnO/glass sample with different TiO<sub>2</sub> thicknesses, 0, 2, 5, and 20 nm, respectively.



**Fig. 2-1** Optical transmission spectra for VO<sub>2</sub> films grown on TiO<sub>x</sub>/ZnO buffer layers with different TiO<sub>x</sub> thickness at 30°C and 90°C.



**Fig. 2-2** Optical transmission spectra for samples with different TiO<sub>2</sub> ARC thickness at 30°C and 90°C.

**Table 1** Performance indexes of samples with different TiO<sub>2</sub> buffer layers thickness (unit: %).

|                  | w/o TiO <sub>x</sub> | TiO <sub>x</sub> 2 nm | TiO <sub>x</sub> 5 nm | TiO <sub>x</sub> 20 nm |
|------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| $T_{lum}$ (30°C) | 21.9                 | 19.3                  | 19.0                  | 15.5                   |
| $T_{sol}$ (30°C) | 30.1                 | 28.3                  | 28.5                  | 23.7                   |
| $T_{sol}$ (90°C) | 16.2                 | 14.0                  | 13.5                  | 10.5                   |
| $\Delta T_{sol}$ | 13.9                 | 14.3                  | 15.0                  | 13.2                   |

**Table 2** Performance indexes of samples with different ARC TiO<sub>2</sub> thickness (unit: %).

|                  | w/o TiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> 90 nm | TiO <sub>2</sub> 120 nm |
|------------------|----------------------|------------------------|-------------------------|
| $T_{lum}$ (30°C) | 19.0                 | 20.8                   | 24.2                    |
| $T_{sol}$ (30°C) | 28.5                 | 35.1                   | 34.0                    |
| $T_{sol}$ (90°C) | 13.5                 | 14.1                   | 16.1                    |
| $\Delta T_{sol}$ | 15.0                 | 21.0                   | 17.8                    |

# レーザー誘起グラフェンと金属酸化物の複合による 高感度・高信頼性なガスセンサの創製

## High-Sensitivity and Reliability Gas Sensor Devices

### by Hybridizing Laser-Induced Graphene and Molybdenum Trioxide

京工繊大<sup>1</sup> (M2) 桂 章皓<sup>1</sup>, 岡西 音哉<sup>1</sup>, 廣瀬 由紀子<sup>1</sup>, 三浦 悠真<sup>1</sup>, 朱 文亮<sup>1</sup>, 菅原 徹<sup>1</sup>

Kyoto Institute of Technology<sup>1</sup>, <sup>○</sup>Akihiro Katsura<sup>1</sup>, Otoyoka Okanishi<sup>1</sup>, Yukiko Hirose<sup>1</sup>,

Yuma Miura<sup>1</sup>, Wenliang Zhu<sup>1</sup>, Tohru Sugahara<sup>1</sup>

E-mail: katsura.akihiro.1025@gmail.com

#### 【緒言】

ヘルスケア領域において、呼気成分に含まれる揮発性有機ガスの検出は、代謝障害(メタノール)や飲酒量(エタノール)、細菌感染症(1-プロパノール)等の健康状態を非侵襲に識別する重要技術であり、低濃度(< 1 ppm)のガス分子を繰り返し検出する高感度ガスセンサが求められている<sup>[R1]</sup>。金属酸化物である  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  は揮発性有機ガスに対して高感度に反応することが実証されている一方で、低いキャリア移動度に起因する高い電気抵抗がデバイスにとって致命的な信頼性課題であった<sup>[R2]</sup>。そのような背景の下、 $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  を柔軟なグラフェン構造と優れた電気伝導性、大きな比表面積をもつレーザー誘起グラフェン(LIG)上に複合し、低い電気抵抗で高感度なガスセンサを開発することを着想した。

本研究では、金属酸化物の薄膜形成に利用される有機金属分解法を用いた新規複合戦略によって、LIG 上に  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  薄膜を成膜し、揮発性有機ガスに対するセンシング特性を評価した。

#### 【実験方法】

ポリイミドフィルム(Kapton 300V, 厚さ 75  $\mu\text{m}$ )に対し、エネルギー密度 1.592 J/cm<sup>2</sup> の条件で YVO<sub>4</sub> レーザー(Keyence MD-T1010, 波長 532 nm)を照射し、LIG を生成した。金属塩(モリブデン酸ビスアンモニウム)、安定剤(クエン酸)を有機溶媒(N, N-ジメチルスルホキシド)に溶解させた前駆体溶液を調製し、LIG にスピンコートした後、400°C に加熱した電気炉にて 15~60 分間焼成し、LIG/ $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  複合材料を得た。さらに、対向電極(電極 1×1 mm, チャンネル長 10 mm, 幅 1 mm)を形成したガスセンサを作製し、揮発性有機ガス(MeOH, EtOH, 1-PrOH, 2-PrOH)に対するセンシング特性を評価した。

#### 【結果と考察】

図 1 の FE-SEM 像に示すように、ナノ構造化されたモリブデン酸化物が LIG 上に高密度に成長している様子が観察された。XRD, XPS, Raman 分析の結果から、LIG が酸化することなくグラフェン構造を保持しながら、極めて高純度な  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  が LIG 上に形成されていることが確認された。

さらに図 2a に示すように、LIG/ $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  複合ガスセンサは、従来の  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  単体デバイスよりも 100 分の 1 程度低い電気抵抗( $6.94 \times 10^5 \Omega$ )で<sup>[R3]</sup>、メタノール(MeOH)、エタノール(EtOH)、1-プロパノール(1-PrOH)、2-プロパノール(2-PrOH)に対し、異なる感度の n 型応答が観察された。特に、メタノールに対して高い反応性を示し、低濃度(44.7 ppm)においても、繰り返し安定してガスを検出することが可能であることが実証された。(図 2b) 本結果から、有機金属分解法を用いて、高い導電性を有するレーザー誘起グラフェンと優れたガス反応特性をもつ  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  を複合することで、双方の特長を融合し、高感度かつ高信頼性なガスセンサを創製できる可能性が示唆された<sup>[R4]</sup>。

[R1] M. Velumani *et al.*, *Coatings* 12, 1989 (2022).

[R2] Y. Chen *et al.*, *Mater. Adv.* 2, 4877 (2021).

[R3] T. Sugahara *et al.*, *ACS Appl. Eng. Mater.* 1, 1086 (2023).

[R4] A. Katsura *et al.*, *Adv. Mater. Technol.* in Press (2025).

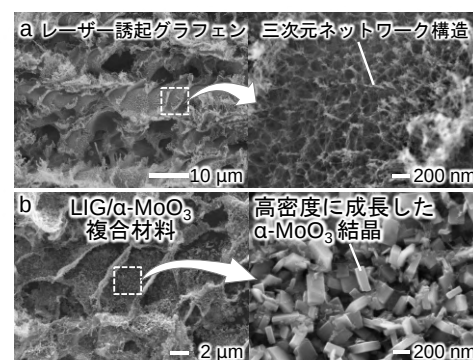


Fig. 1 Surface morphologies of (a) laser-induced graphene (LIG), (b) LIG/ $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ .

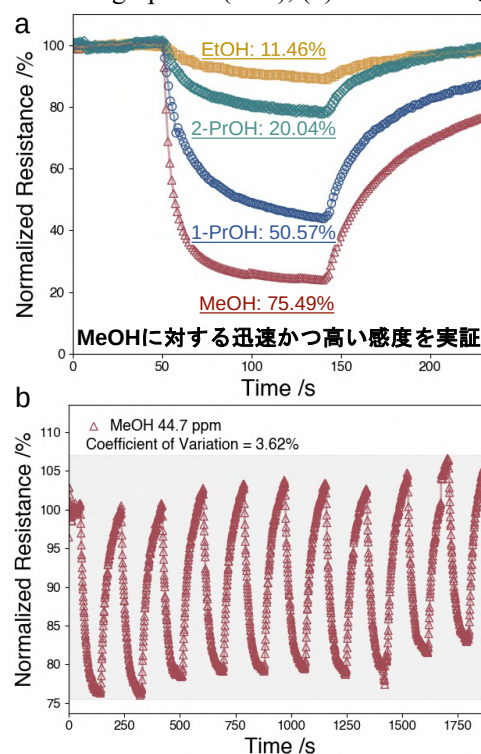


Fig. 2(a) Sensing properties of LIG/ $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  for various VOC gases at approximately 350 ppm. (b) Repeatability of the sensor response to 44.7 ppm MeOH.

# 複合成膜により成膜した SiO<sub>2</sub> 光学薄膜の構造

## Structural analysis of SiO<sub>2</sub> optical thin films fabricated by sputtering and electron beam evaporation

○馬 ウイシー<sup>1</sup>, 楊 宇航<sup>1</sup>, 森川 康大<sup>1</sup>, 田島 直弥<sup>1</sup>, 松平 学幸<sup>2</sup>, 室谷 裕志<sup>1</sup> (東海大院工<sup>1</sup>, (株)シンクロン<sup>2</sup>)

○Weixin Ma<sup>1</sup>, Yuhang Yang<sup>1</sup>, Kota Morikawa<sup>1</sup>, Naoya Tajima<sup>1</sup>, Takayuki Matsudaira<sup>2</sup>, Hiroshi Murotani<sup>1</sup>,  
(Grad. Sch. of Eng., Tokai Univ.<sup>1</sup>, Shincron Co., Ltd.<sup>2</sup>)

E-mail: murotani@tokai.ac.jp

### 1. 背景・目的

本研究室で開発した, EB (EB: Electron beam) 蒸着法と DC (DC: Direct current) パルススパッタリング法を同一真空チャンバー内で連続的に行う複合成膜手法を用いて, 機械的強度に優れた低屈折率の SiO<sub>2</sub> 光学薄膜の作製を行っている。先行研究において, 複合成膜法によって得られた SiO<sub>2</sub> 薄膜の屈折率の低下が, 膜の充填密度の低下に起因することが明らかとなった<sup>2)</sup>。本研究では, これをさらに発展させ, 膜厚方向における充填率の変化, すなわち層内での密度勾配や構造変化についての観察と検討を行った。

### 2. 実験方法

合成石英基板上に, EB 蒸着法とスパッタリング法を組み合わせた複合成膜装置を用い, 蒸着材料として SiO<sub>2</sub> を, スパッタリングターゲットに Si を用いて同時成膜し, 5 種類の屈折率の異なる SiO<sub>2</sub> 単層膜 (A, B, C, D, E) を作製した。各サンプルの特性を Table 1 に示す。UV-Vis-NIR 分光光度計 (JASCO V-570) により 300 - 850 nm 波長範囲で分光透過率スペクトルを取得した。得られたスペクトルデータにハルトマン (Hartmann) の分散式を適用し, 屈折率  $n$  を算出するとともに, Pulker の式を用いて膜の充填率を算出した。さらに, 同一試料に対してナノインデンテーションを用い, 押し込み深さ 50 - 300 nm (50 nm 間隔) の試験を実施し, 算出した弾性率から膜の充填率を計算で求めた。

Table 1 Refractive index, Packing density, and Thickness of samples A-E.

| Sample                   | A     | B     | C     | D     | E     |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Refractive Index (550nm) | 1.45  | 1.42  | 1.35  | 1.33  | 1.30  |
| Packing density (%)      | 97.2% | 91.5% | 78.5% | 74.5% | 68.4% |
| Film thickness (nm)      | 388.1 | 372.6 | 428.1 | 415.7 | 430.0 |

### 3. 結果および考察

Fig.1 に示すように, 5 種類の異なる屈折率を有する SiO<sub>2</sub> 薄膜試料において, ナノインデンテーション試験の結果, 押し込み深さの増加に伴い膜の充填率が上昇する傾向が確認された。特に充填密度の低いサンプル E ( $n = 1.30$ ) では, 表面近傍 (50 nm) での充填率は約 58 % と低く, 300 nm 以上では 80 % 以上に達した。したがって, 膜表面に近いほど空隙が多い可能性があり, 膜厚方向における構造の勾配を示す結果といえる。ただし, 深くなるにつれて, 基板からの反力の影響が大きくなる点も検討する必要がある。充填密度が均一と考えられる A のサンプルの振る舞いから 250 nm 程度の厚みまでは基板の影響は小さいと考えられる。

Fig.2 において屈折率から算出した充填率 (横軸) は膜厚方向全体の平均値を示していると考えられ, ナノインデンテーション (50 nm 深さ) から得られた充填率 (縦軸) は, 膜の表面から測定深さまでの充填率を示していると考えられる。Fig.2 の近似直線の回帰式は  $y = 0.9971x + 7.6648$  であり, 傾きが 1 に非常に近いことから, 二つ方法で得られた値の間に高い一致性があることがわかる。

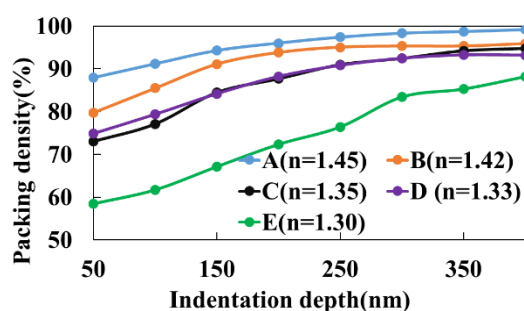


Fig. 1 Depth-dependent variation in packing density of SiO<sub>2</sub> thin films with different refractive indices measured by nanoindentation.

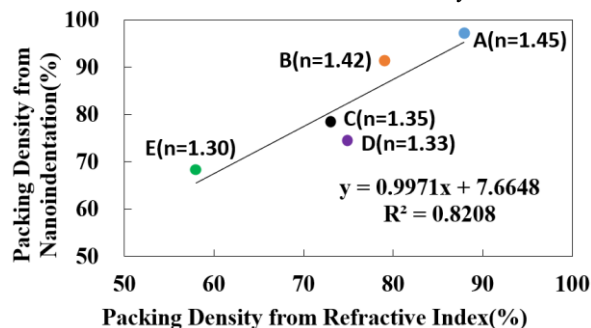


Fig. 2 Comparison of packing densities at 50 nm depth: nanoindentation vs. refractive index

### 4. 結論

本研究では, 複合成膜法により作製された低屈折率 SiO<sub>2</sub> 薄膜を分析することで, 膜厚方向における充填率の勾配構造が存在することを明らかにした。さらに, 屈折率から算出された膜の充填密度と, 50 nm 深さでのナノインデンテーションによる膜の充填密度との間には高い相関 (相関係数 = 0.908) が見られた。

### 5. 参考文献

- 1) 学校法人東海大学, ファインクリスタル株式会社, 株式会社シンクロン, 成膜方法特許第 5901571 号.2016-03-18.
- 2) N. Tajima “Optical multicoating using low-refractive-index SiO<sub>2</sub> optical thin films deposited by sputtering and electron beam evaporation” Thin Solid Films. Vol. 77, 139824, (2023)



複合成膜により成膜された低屈折率 SiO<sub>2</sub> 光学薄膜(4)

Low Refractive Index SiO<sub>2</sub> Optical Thin Film Deposited by Sputtering and Electron Beam Evaporation part 4

東海大院工<sup>1</sup>, (株)シンクロン<sup>2</sup> ○森川 康大<sup>1</sup>, 田島 直弥<sup>1</sup>, 松平 学幸<sup>2</sup>, 室谷 裕志<sup>1</sup>

Graduate School of Eng., Tokai Univ.<sup>1</sup> SHINCRON CO.LTD.<sup>2</sup>

Morikawa Kota<sup>1</sup>, Naoya Tajima<sup>1</sup>, Takayuki Matsudaira<sup>2</sup>, Hiroshi Murotani<sup>1</sup>

Email : murotani@tokai.ac.jp

1. 背景・目的

本研究室で開発した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は, 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. また, SiO<sub>2</sub> 光学薄膜の低屈折化にも成功している<sup>(1)</sup>. 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. 先行研究では成膜条件(基板温度, 成膜中真空度, スパッタ出力, 成膜レート比率)による膜の屈折率や構造について検討してきた<sup>(2)</sup>. 本報告では複合成膜を用いて作製した SiO<sub>2</sub> 光学薄膜の機械的特性について検討した.

2. 実験方法

本実験では成膜用基板に N-BK7(Schott 社製)光学ガラスを用いた. 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 SiO<sub>2</sub>(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. 基板温度および成膜中の真空度を変化させて, サンプルの作製を行った. この時, 成膜中の真空度はスパッタリング領域から導入する Ar ガス量によって制御した. スパッタリング出力は 1000W, EB 法とスパッタリングの成膜レート比率は 9:1, 膜厚は 600nm で統一した.

Table 1 Deposition conditions.

| Substrate temperature<br>(°C) | Inlet Ar gas<br>(sccm) | Degree of vacuum<br>(Pa) | Refractive index: n | Packing density: p | Adhesion test | Abrasion tests |
|-------------------------------|------------------------|--------------------------|---------------------|--------------------|---------------|----------------|
| 100                           | 100                    | 0.12                     | 1.33                | 0.74               | No peeling    | No peeling     |
|                               | 200                    | 0.21                     | 1.30                | 0.68               | No peeling    | No peeling     |
|                               | 500                    | 0.49                     | 1.26                | 0.60               | No peeling    | Peeling off    |
| 200                           | 100                    | 0.12                     | 1.33                | 0.74               | No peeling    | No peeling     |
|                               | 200                    | 0.21                     | 1.31                | 0.70               | No peeling    | No peeling     |
|                               | 500                    | 0.49                     | 1.27                | 0.62               | No peeling    | No peeling     |
| 300                           | 100                    | 0.12                     | 1.35                | 0.79               | No peeling    | No peeling     |
|                               | 200                    | 0.21                     | 1.33                | 0.75               | No peeling    | No peeling     |
|                               | 500                    | 0.49                     | 1.30                | 0.69               | No peeling    | No peeling     |

成膜した SiO<sub>2</sub> 光学薄膜の分光反射スペクトルは顕微分光光度計(USPM-RUIII, Olympus)で測定した. 測定した分光反射スペクトルからセルマイヤーの分散式により, 波長 550nm の屈折率を導出した. 導出した屈折率から膜の充填密度を算出した<sup>(3)</sup>. 膜の密着性はクロスハッチ試験(ISO 9211-4)により評価した. 膜の耐摩耗性は摩耗試験(ISO 9211-4)により

評価した. 摩耗具にはチーズクロスを用いて, 1000 ストロークの摩耗を行った.

3. 結果・考察

Table 1 より基板温度や成膜中真空度の変化に伴い, 充填密度 0.60 までの SiO<sub>2</sub> 光学薄膜を作製できた. クロスハッチ試験より作製した全てのサンプルで剥離が生じなかった. 摩耗試験後の観察結果を Fig. 1 に示す. 充填密度 0.62 以上のサンプルでは, 1000 ストロークの摩耗によっても剥離が発生しなかった. 最も充填密度の低いサンプルで剥離が確認された. 充填密度の低下により, 複合成膜の耐摩耗性が低下することが考えられる.

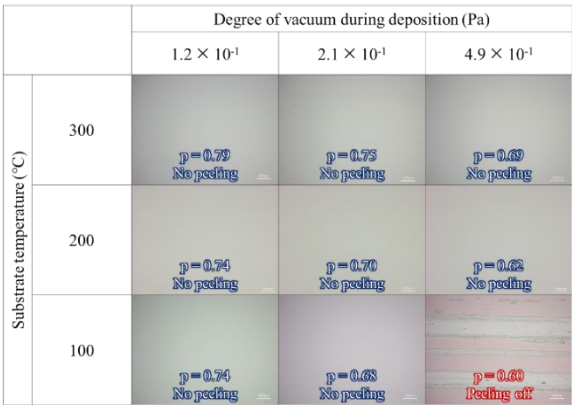


Fig. 1 Microscopic image of film after abrasion test.

4. 結論

複合成膜では, 膜の屈折率(充填密度)を成膜条件によって制御することができる. この低充填密度 SiO<sub>2</sub> 光学薄膜は, クロスハッチ試験や耐摩耗試験で剥離が発生しないことから, 高い機械的耐久性を有している.

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) N. Tajima, H. Murotani and T. Matsudaira, “Ultra-low refractive index SiO<sub>2</sub> optical thin film with high mechanical strength by sputtering and electron beam evaporation,” eJSSNT 22, 246-255 (2024).
- 2) 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 SiO<sub>2</sub> 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).
- 3) H. K. Pulker, Characterization of optical thin films, Appl. Opt. 18 (12) (1979) 1969–1977.



## PEDOT/PSS を用いた電子線シンチレータ表面への導電処理

### PEDOT/PSS conductive coating for scintillator on the electron detector

(株)大和テクノシステムズ<sup>1</sup> ○大木 智晴<sup>1</sup>

Daiwa Techno Systems Co., Ltd.

E-mail: oki@daiwatechno.co.jp

各種電子顕微鏡部品を扱う当社では、多様な形状のシンチレータチップ(以下、SC)について問い合わせ、リクエストが増加しており、様々な材料や製造方法についてSCの試作を行っている。消耗品という観点からは、大量生産ができてコスト面でも優れていることが望まれ、これらを踏まえて最適な2次電子検出器の開発を進めている。

電子線用SCの構造に着目すると、表面をAlでコーティングしたものが一般的である。これは導電性の確保ならびに材料が安価であること。そしてAl膜の界面において鏡面効果が生じ、発生するカソードルミネッセンスを検出器側へロスなく反射できるため発光強度の増加に寄与すると考えてきた。

しかし、実験的に表面へAlの導電処理をしないSCの発光強度を評価したところ瞬間的なチャージアップによる変動が生じるもののAl膜による発光強度増強を支持するほどの発光強度の減衰を確認できなかった。

今回Al膜の鏡面効果が発光強度にどの程度寄与するかについて評価し、近年様々な用途開発の進むPEDOT/PSSを導電性膜として試した結果を報告する。

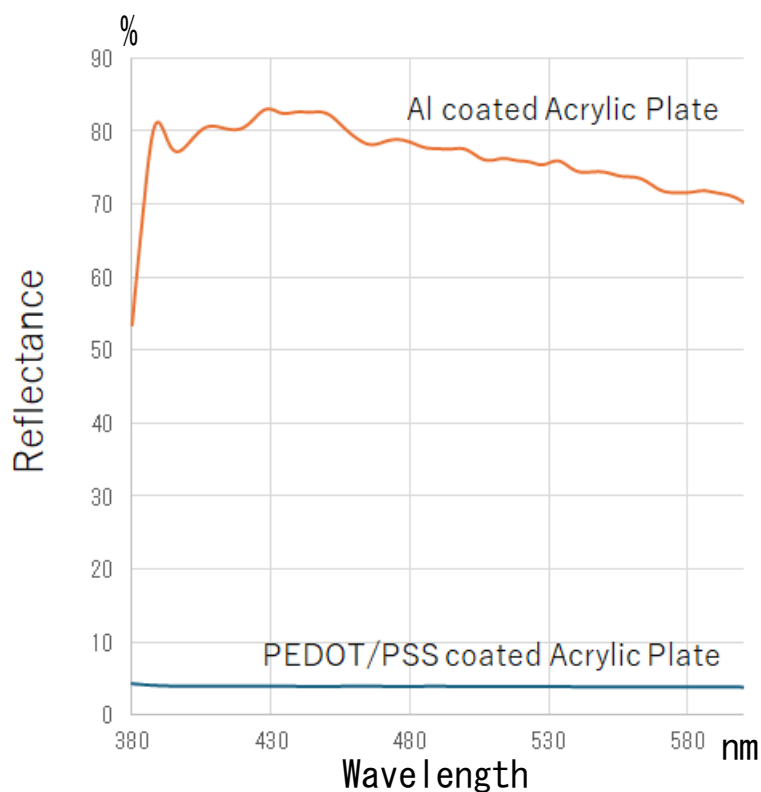


図 1. Reflectance of Al or PEDOT/PSS coated sample

**[8a-P05-1~21] 6.4 Thin films and New materials**

[8a-P05-1]

Topochemical fluorination of  $\text{Ce}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{O}_{2-\delta}$  epitaxial thin films

○Ayuka Nakano<sup>1</sup>, Miku Hagiwara<sup>1</sup>, Hiroshi Kumigashira<sup>2</sup>, Fumihiko Uesugi<sup>3</sup>, Yasushi Hirose<sup>4</sup>, Akira Chikamatsu<sup>1</sup> (1.Ochanomizu Univ., 2.IMRAM, Tohoku Univ., 3.NIMS, 4.Tokyo Metropolitan Univ.)

[8a-P05-2]

Fluoride ion conductivity of cerium fluoride epitaxial thin films

○Miku Hagiwara<sup>1</sup>, Ayuka Nakano<sup>1</sup>, Dai Kutsuzawa<sup>2</sup>, Erika Fukushi<sup>3</sup>, Hiroyuki Oguchi<sup>3</sup>, Yasushi Hirose<sup>4</sup>, Akira Chikamatsu<sup>1</sup> (1.Ochanomizu Univ., 2.CRIEPI, 3.Shibaura Inst. of Tech., 4.Tokyo Metropolitan Univ.)

[8a-P05-3]

Fabrication of  $\text{YBaFe}_2\text{O}_x\text{F}_y$  epitaxial thin films by topochemical fluorination

○Reina Tsuiji<sup>1</sup>, Akiko Kamigaito<sup>1</sup>, Kei Shigematsu<sup>2</sup>, Tsukasa Katayama<sup>3</sup>, Yasushi Hirose<sup>4</sup>, Akira Chikamatsu<sup>1</sup> (1.Ochanomizu Univ., 2.MSL, Science Tokyo., 3.Hokkaido Univ., 4.Tokyo Metropolitan Univ.)

[8a-P05-4]

Crystal growth of Yttrium Oxide on Carbon Substrates

○Mahiro Ushida<sup>1</sup>, Satoshi Torimi<sup>2</sup>, Takahiro Morisita<sup>2</sup>, Isao Takahashi<sup>3</sup>, Kentaro Kaneko<sup>3,4</sup> (1.Ritsumeikan Univ., 2.TOYO TANSO, 3.ROST Ritsumeikan, 4.RISA)

[8a-P05-5]

Epitaxial Growth and Characterization of Lightly Cr-Doped ITO Films

○Ayano Soga<sup>1</sup>, Takumi Kado<sup>1</sup>, Toshihiro Nakamura<sup>1,2</sup> (1.Kyoto Univ., 2.ILAS, Kyoto Univ.)

[8a-P05-6]

Fabrication of orthorhombic  $\text{MgGeO}_3$  thin films by high-temperature annealing

○(M1C)Kai Furukawa<sup>1</sup>, Kohei Fujiwara<sup>1</sup> (1.Rikkyo Univ.)

[8a-P05-7]

Chemical synthesis and crystallinity studies of  $\text{VO}_2$  films with vanadyl compounds on glass with a  $\text{TiO}_2$  buffer layer

○Shimpei Shimono<sup>1</sup>, Kunio Okimura<sup>1</sup> (1.Graduate School of Engineering, Tokai Univ.)

[8a-P05-8]

Preparation of  $\text{VO}_2$  thin films on glass using  $\text{TiO}_2$  buffer layer and their phase transition properties

○(M1)RYOHEI WAKAYAMA<sup>1</sup>, Shimpei Shimono<sup>1</sup>, Md. Suruz Miya<sup>1</sup>, Kunio Okimura<sup>1</sup> (1.Graduate School of Engineering, Tokai Univ.)

[8a-P05-9]

Synthesis of anosovite-type  $\text{V}_3\text{O}_5$  epitaxial thin film

○Kaito Noguchi<sup>1</sup>, Daichi Oka<sup>1</sup>, Yasushi Hirose<sup>1</sup> (1.Tokyo Metropolitan Univ.)

[8a-P05-10]

First-principles calculations of formation energy aiming for thin film synthesis of  $\text{CaLiH}_3$

○(M1)Nozomi Wada<sup>1</sup>, Erika Fukushi<sup>1</sup>, Hiroyuki Oguchi<sup>1</sup> (1.Shibaura Tech.)

---

[8a-P05-11]

Developing High-Performance High-Entropy Alloy Electrocatalyst for Methanol Fuel Cells using Machine Learning-Assisted DFT Calculations

○(P)Nam Hongoc<sup>1</sup>, Ravi Nandan<sup>2</sup>, Quan Manh Phung<sup>1</sup>, Yusuke Yamauchi<sup>1</sup> (1.Nagoya Univ., 2.NIMS)

---

[8a-P05-12]

Solid-State dewetting in  $\text{L1}_0$ -FePd epitaxial films by a two-step heating method

Vergara Samuel<sup>5</sup>, Shingo Maruyama<sup>1</sup>, Soki Yoshida<sup>2</sup>, Keisuke Haruki<sup>1</sup>, Naoya Matsumoto<sup>2</sup>, Mitsuharu Uemoto<sup>3</sup>, Tomoya Ono<sup>3</sup>, Shintaro Yasui<sup>4</sup>, Yasushi Endo<sup>1</sup>, Masaki Mizuguchi<sup>2</sup>, Tomoyuki Ogawa<sup>1</sup>, Hiroshi Naganuma<sup>2</sup> (1.Tohoku Univ., 2.Nagoya Univ., 3.Kobe Univ., 4.Sci.Tokyo, 5.Univ. Paris-Saclay)

---

[8a-P05-13]

Crystallographic Transformation Pathway and Magnetic Properties of Ni-Mn Alloy Films Synthesized by Co-Precipitation

○(M2)Fadhilatu Zikra<sup>1</sup>, Mutsuhiro Shima<sup>1</sup>, Keisuke Yamada<sup>1</sup> (1.Gifu Univ)

---

[8a-P05-14]

Compositional dependence of superconductivity and magnetization in multilayered Sn/Fe-Ni alloy films prepared by electron beam evaporation

○Kensei Hatta<sup>1</sup>, Hiroki Kumazaki<sup>1</sup>, Keisuke Yamada<sup>1</sup>, Mutsuhiro Shima<sup>1</sup> (1.Gifu Univ.)

---

[8a-P05-15]

Controlled Crystal Growth and Magnetic Properties of Ni-Ga Binary Alloy Films Prepared by Coprecipitation Method

○Koki Sasaki<sup>1</sup>, Mutsuhiro Shima<sup>1</sup>, Keisuke Yamada<sup>1</sup> (1.Gifu Univ.)

---

[8a-P05-16]

Synthesis of  $\text{In}_2\text{S}_3$  nanosheets by vertical chemical vapor deposition

○(M1)Yuuta Tanaka<sup>1</sup>, Takashi Yanase<sup>1</sup> (1.Toho Univ.)

---

[8a-P05-17]

Crystallinity and Electrical Properties of (110)-oriented ScN Thin Films

○Takeshi Ohgaki<sup>1</sup>, Isao Sakaguchi<sup>1</sup>, Naoki Ohashi<sup>1</sup> (1.NIMS)

---

[8a-P05-18]

Electrical Properties of CrN Thin Film and Effects of Al-doping

○WeiChiao Chang<sup>1</sup>, Yi Shuang<sup>1,2</sup>, Daisuke Ando<sup>1</sup>, Yuji Sutou<sup>1,2</sup> (1.Tohoku Univ. ENG, 2.Tohoku Univ. AIMR)

---

[8a-P05-19]

Impact of Gas Species in  $\text{Cu}_3\text{N}$  Growth by Mist CVD

○(M1)Kouki Wakui<sup>1</sup>, Naoki Sugita<sup>1</sup>, Kazuyo Omura<sup>2</sup>, Chisato Tsukioka<sup>1</sup>, Hiroki Nagai<sup>1</sup>, Takeyoshi Onuma<sup>1</sup>, Tohru Honda<sup>1</sup>, Tomohiro Yamaguchi<sup>1</sup> (1.Kogakuin Univ., 2.Tohoku Univ.)

---

[8a-P05-20]

### Temperature Dependence of Cu<sub>3</sub>N Growth using EDA by Mist CVD

○(M2)Chisato Tsukioka<sup>1</sup>, Kazuyo Omura<sup>2</sup>, Issei Narita<sup>2</sup>, Hiroki Nagai<sup>1</sup>, Takeyoshi Onuma<sup>1</sup>, Tohru Honda<sup>1</sup>, Tomohiro Yamaguchi<sup>1</sup> (1.Kogakuin Univ., 2.Tohoku Univ. IMR)

---

[8a-P05-21]

### Characterization of the Crystallinity of Y-doped AlN Sputtered Thin Films

○Kyosuke Shinoda<sup>1</sup>, Shogo Takemura<sup>1</sup>, Noriyuki Hasuike<sup>1</sup>, Koji Nishio<sup>1</sup> (1.Kyoto Inst. Tech.)

---



# $\text{Ce}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{O}_{2-\delta}$ エピタキシャル薄膜のトポケミカルフッ化反応

## Topochemical fluorination of $\text{Ce}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{O}_{2-\delta}$ epitaxial thin films

お茶大理<sup>1</sup>, 東北大多元研<sup>2</sup>, NIMS<sup>3</sup>, 都立大理<sup>4</sup>

○中野歩花<sup>1</sup>, 萩原美紅<sup>1</sup>, 組頭広志<sup>2</sup>, 上杉文彦<sup>3</sup>, 廣瀬靖<sup>4</sup>, 近松彰<sup>1</sup>

Ochanomizu Univ.<sup>1</sup>, IMRAM, Tohoku Univ.<sup>2</sup>, NIMS.<sup>3</sup>, Tokyo Metropolitan Univ.<sup>4</sup>

○A. Nakano<sup>1</sup>, M. Hagiwara<sup>1</sup>, H. Kumigashira<sup>2</sup>, H. Uesugi<sup>3</sup>, Y. Hirose<sup>4</sup>, A. Chikamatsu<sup>1</sup>

E-mail: g2440636@edu.cc.ocha.ac.jp

【序論】金属酸化物へのフッ素ドーピングは、電気、磁気、光、イオン伝導といった多様な新物性をもたらす有用な手法として注目されている。特に、フッ素樹脂をフッ素源とするトポケミカルフッ化反応は、他のフッ素試薬と比較して安全性が高く、還元的フッ化反応が可能であるため、その応用が期待されている<sup>1,2)</sup>。本研究では、酸化物イオン伝導体として知られるセリウム酸化物  $\text{Ce}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{O}_{2-\delta}$  エピタキシャル薄膜をトポケミカルフッ化反応の研究対象とし、フッ化処理前後の結晶構造変化を明らかにすることを目的とした。

【実験手法】  $\text{Ce}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{O}_{2-\delta}$  エピタキシャル薄膜は、パルスレーザー堆積法により  $\text{SrTiO}_3$  (STO) (100)基板上に堆積させた。トポケミカルフッ化反応は、 $\text{Ce}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{O}_{2-\delta}$  薄膜をポリフッ化ビニリデンとともに管状炉内で Ar 雰囲気下で加熱することにより行った。フッ化条件として、反応時間を 1 時間に固定し、反応温度を 300°C から 550°C の範囲で変化させた。作製した薄膜の結晶構造は X 線回折 (XRD)、化学組成はエネルギー分散型 X 線分析、Ce の価数は X 線吸収分光 (XAS) によりそれぞれ評価した。

【結果・考察】 Fig.1 に、 $\text{Ce}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{O}_{2-\delta}$  エピタキシャル薄膜と各温度でフッ化処理を施した薄膜の  $\theta$ -2 $\theta$  XRD パターンを示す。300 °C まではフッ化による結晶構造の変化は確認されず、蛍石型構造を維持していた。しかし、350–400 °C の反応では前駆体のピークに加え 27.5° 付近に新たなピークが出現し、構造が混合相となっていることが示された。さらに、450 °C 以上では、フッ化前の蛍石型構造由来のピークは消失し、代わりに 24.8° 付近に新たなピークが出現し、多結晶化したことが示唆された。また、XAS 測定によりフッ化前と 500 °C でフッ化した薄膜の Ce の価数を調べた結果、 $\text{Ce}^{4+}$  から  $\text{Ce}^{3+}$  へと還元されていることが確認された。これらの結果から、450 °C 以上でフッ化により結晶構造が完全に変わったことが示された。講演では、フッ化後の結晶構造および化学組成について詳細に議論する。

### 【参考文献】

- 1) H. Yamamoto *et. al.*, Inorg. Chem. **62**, 2116 (2023).
- 2) A. Chikamatsu *et. al.*, Chem. Commun. *in press*,.

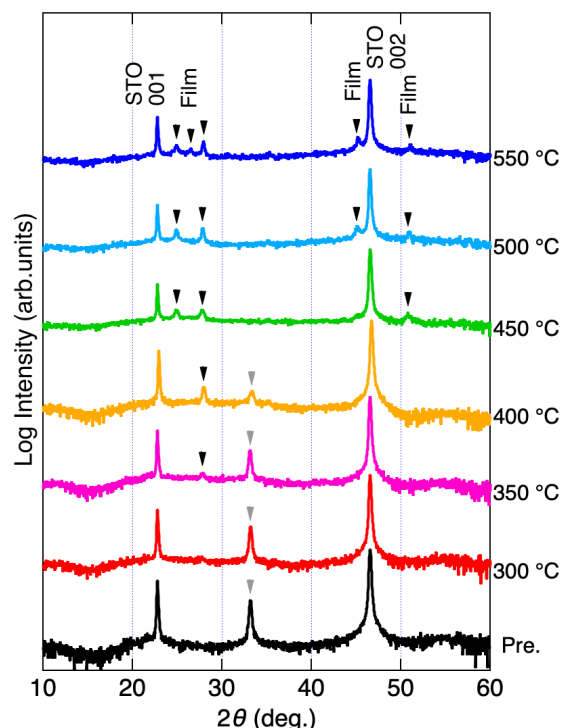


Fig. 1 : XRD patterns of  $\text{Ce}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{O}_{2-\delta}$  epitaxial thin film and thin films fluorinated at 300–550 °C in 1 h. Gray triangles indicate the  $\text{Ce}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{O}_{2-\delta}$  002 peak.

## セリウムフッ化物エピタキシャル薄膜のフッ化物イオン伝導性

## Fluoride ion conductivity of cerium fluoride epitaxial thin films

お茶大理<sup>1</sup>, 電中研<sup>2</sup>, 芝浦工大理工<sup>3</sup>, 都立大理<sup>4</sup>○萩原美紅<sup>1</sup>, 中野歩花<sup>1</sup>, 沓澤大<sup>2</sup>, 福士英里香<sup>3</sup>, 大口裕之<sup>3</sup>, 廣瀬靖<sup>4</sup>, 近松彰<sup>1</sup>Ochanomizu Univ.<sup>1</sup>, CRIEPI<sup>2</sup>, Shibaura Inst. of Tech.<sup>3</sup>, Tokyo Metropolitan Univ.<sup>5</sup>○M. Hagiwara<sup>1</sup>, A. Nakano<sup>1</sup>, D. Kutsuzawa<sup>2</sup>, E. Fukushi<sup>3</sup>, Y. Oguchi<sup>3</sup>, Y. Hirose<sup>4</sup>, A. Chikamatsu<sup>1</sup>

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、リチウム二次電池をはじめとした現在の主流な電池技術は多くの課題に直面しており、新しい二次電池の開発が求められている。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」をキャリア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<sup>1)</sup>。フッ化物イオン伝導性を示す物質の中で、セリウムフッ化物である多結晶  $\text{Ce}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{F}_{2.975}$  が室温で  $3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  示すことが報告され<sup>2)</sup>、フッ化物イオン電池の固体電解質として期待されている。そこで本研究では、セリウムフッ化物の結晶構造、化学組成とフッ化物イオン伝導性の関係を明らかにするため、 $\text{Ce}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_{2.5}$  および  $\text{Ce}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{F}_{3-\delta}$  のエピタキシャル薄膜を作製し、それらのフッ化物イオン伝導性を調べた。

【実験手法】 $\text{Ce}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_{2.5}$  および  $\text{Ce}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{F}_{3-\delta}$  のエピタキシャル薄膜は、 $\text{SrTiO}_3$  (001), Nb 0.5 % doped  $\text{SrTiO}_3$  (001)基板上にそれぞれ前駆体となる  $\text{CeSrO}_3$ 、 $\text{Ce}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{O}_{2-\delta}$  のエピタキシャル薄膜をパルスレーザー堆積法で作製し、ポリフッ化ビニリデンを用いたトポケミカル反応により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)、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、白金電極を用いた交流インピーダンス法により面内および面直方向のフッ化物イオン伝導度を測定した。

【結果・考察】Fig. 1 は、インピーダンススペクトルから計算した  $\text{Ce}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_{2.5}$  エピタキシャル薄膜の面内および面直方向のフッ化物イオン伝導度である。測定した温度範囲で、面内方向のフッ化物イオン伝導度は面直方向よりも小さい値を示した。一方、面内、面直方向の活性化エネルギー ( $E_{a,\text{in}}$ ,  $E_{a,\text{out}}$ ) はほぼ同じ値である 0.61 eV と見積もられた。この値は多結晶  $\text{Ce}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{F}_{2.975}$  の活性化エネルギー (0.31 eV)<sup>2)</sup> よりも大きい。これらの結果は、フッ化物イオン伝導性が結晶の面方位および化学組成に依存することを示している。講演では、 $\text{Ce}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{F}_{3-\delta}$  エピタキシャル薄膜についての測定結果も踏まえて、セリウムフッ化物薄膜のフッ化物イオン伝導性について議論する。

## 【参考文献】

- 1) M. Nowroozi *et al.*, J. Mater. Chem. A **9**, 5980 (2021).
- 2) B. Dieudonné *et al.*, Dalt. Trans. **46**, 3761 (2017).

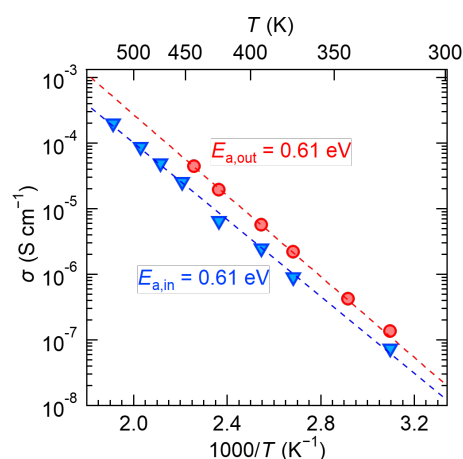


Fig. 1: In-plane (blue) and out-of-plane (red) F-ion conductivity of the  $\text{Ce}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_{2.5}$  film as a function of temperature. The dashed line represents the linear fit of the measurements.

トポケミカルフッ化反応による  $\text{YBaFe}_2\text{O}_x\text{F}_y$  エピタキシャル薄膜の作製Fabrication of  $\text{YBaFe}_2\text{O}_x\text{F}_y$  epitaxial thin films by topochemical fluorination

○茶大理<sup>1</sup>, 科学大フロンティア研<sup>2</sup>, 北大電子研<sup>3</sup>, 都立大理<sup>4</sup>

○築地 怜奈<sup>1</sup>, 上垣外 明子<sup>1</sup>, 重松 圭<sup>2</sup>, 片山 司<sup>3</sup>, 廣瀬 靖<sup>4</sup>, 近松 彰<sup>1</sup>

Ochanomizu Univ.<sup>1</sup>, MSL, Science Tokyo.<sup>2</sup>, Hokkaido Univ.<sup>3</sup>, Tokyo Metropolitan Univ.<sup>4</sup>

○R. Tsuiji<sup>1</sup>, A. Kamigaito<sup>1</sup>, K. Shigematsu<sup>2</sup>, T. Katayama<sup>3</sup>, Y. Hirose<sup>4</sup>, A. Chikamatsu<sup>1</sup>

E-mail: g2540635@edu.cc.ocha.ac.jp

【序論】強誘電性と磁気秩序を併せ持つマルチフェロイック材料は、電場を用いて物質の磁気状態を制御する不揮発性磁気メモリや磁気センサーなど、磁電効果に関連したデバイスへの応用が期待されている[1]。最近、第一原理計算によって、*A*サイトダブルペロブスカイト型鉄酸フッ化物 $\text{YBaFe}_2\text{O}_5\text{F}$ が室温でマルチフェロイック特性を示すことが予測された[2]。マルチフェロイック特性を測定するためには、強誘電測定に耐えるリークのない単結晶酸フッ化物を得ることが不可欠である。そこで本研究では、 $\text{YBaFe}_2\text{O}_5\text{F}$ 単結晶薄膜の作製を目的として、トポケミカルフッ化反応の反応温度( $T_f$ )変化による酸フッ化物薄膜の結晶構造と化学組成の変化を調べた。

【実験方法】前駆体として $\text{YBaFe}_2\text{O}_{5.5}$ エピタキシャル薄膜を $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上に基板温度 $800^\circ\text{C}$ 、酸素分圧 $1 \times 10^{-2}$  Torrの条件でパルスレーザー堆積法により製膜した。得られた薄膜はポリフッ化ビニリデンをフッ素源としてArガス雰囲気、 $T_f = 200 \sim 350^\circ\text{C}$ で12時間トポケミカルフッ化反応させた。フッ化前後の薄膜の結晶構造をX線回折(XRD)により、化学組成をエネルギー分散型X線分光法(EDS)により評価した。

【結果と考察】図1に $\text{YBaFe}_2\text{O}_{5.5}$ 前駆体膜と $T_f = 200 \sim 350^\circ\text{C}$ でフッ素化した薄膜の $\theta$ - $2\theta$  XRDパターンを示す。 $T_f = 200 \sim 300^\circ\text{C}$ では温度上昇に伴い、薄膜のピークが低角度側にシフトした。また、EDS測定により、 $T_f$ の上昇に伴いフッ素量が増加し、酸素量が減少することが確認された。これらの結果から、 $T_f$ の増加に従って、ペロブスカイト構造を維持したまま、薄膜中の酸素の一部がフッ素に置換したことを示唆している。一方で、 $T_f = 350^\circ\text{C}$ で反応させた薄膜はXRDピークが消失しており、ペロブスカイト構造が崩れたことが示唆された。以上の結果より、 $\text{YBaFe}_2\text{O}_x\text{F}_y$ エピタキシャル薄膜の結晶構造とフッ素量は、 $T_f$ により制御できることが明らかになった。当日は作製した薄膜の化学組成および物性について詳細に議論する。

【参考文献】[1] N. A. Spaldin and R. Ramesh, Nat. Mater. **18**, 203 (2019). [2] S. T. Hartman *et al.*, Inorg. Chem. **57**, 10616 (2018).

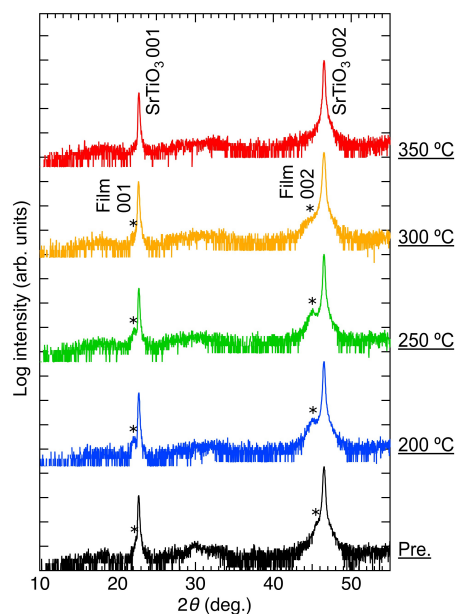


Fig. 1.  $\theta$ - $2\theta$  XRD patterns of the  $\text{YBaFe}_2\text{O}_{5.5}$  precursor film and the films fluorinated at  $T_f = 200 \sim 350^\circ\text{C}$  on  $\text{SrTiO}_3$  substrates. The asterisks indicate the thin film peaks.

## カーボン基板上酸化イットリウム薄膜の結晶成長

### Crystal Growth of Yttrium Oxide on Carbon Substrates

立命館大理工<sup>1</sup>, 東洋炭素株式会社<sup>2</sup>, 立命館大総研<sup>3</sup>, 立命館大半導体応用研究センター<sup>4</sup>

○牛田 真裕<sup>1</sup>, 鳥見 聡<sup>2</sup>, 森下 隆広<sup>2</sup> 高橋 勲<sup>3</sup>, 金子 健太郎<sup>3,4</sup>

Col. of Sci. & Eng. Ritsumeikan Univ.<sup>1</sup>, TOYO TANSO<sup>2</sup>, ROST Ritsumeikan Univ.<sup>3</sup>, RISA<sup>4</sup>

○Mahiro Ushida<sup>1</sup>, Satoshi Torimi<sup>2</sup>, Takahiro Morisita<sup>2</sup>, Isao Takahashi<sup>3</sup>, Kentaro Kaneko<sup>3,4</sup>

E-mail: re0166ki@ed.ritsume.ac.jp

プラズマを活用した製膜装置やエッチング装置では、導電性母材表面をコーティングして絶縁性を担保する優れた絶縁体薄膜の形成が重要である。材料の絶縁性は禁制帯幅(バンドギャップ)の大きなものほど高い傾向にあり、イオン性の結合をもつ酸化物はイオン間の大きな極性の違いから巨大なバンドギャップをもち優れた絶縁性材料が多く存在する。その中でも酸化イットリウムは各種半導体製造プロセスでも利用される絶縁性材料である。また、母材としてはアルミニウム金属が主流であるが、3D-NAND 向け次世代装置において高温環境が予測されるため、耐熱性の高い母材が求められる。当グループでは母材として、耐熱性と電気伝導性を有した等方性黒鉛に注目し完成版、絶縁膜として酸化イットリウムの製膜に取り組んでいる。破壊電界強度を担保するためには酸化イットリウム膜の表面平坦性を維持したまま製膜する必要がある。本研究では、母材と酸化イットリウム膜の間に酸化スズ薄膜を製膜し、表面平坦性の向上を目指した[1]。

薄膜の成長手法としてミスト CVD 法を選択した。酸化スズの前駆体溶液は  $\text{SnCl}_2$  を 0.05mol/L の濃度で完全溶解させたものを用いた。酸化イットリウムの前駆体は  $\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  を選択し、0.1mol/L の濃度で完全溶解させた溶液を用いた。基板は等方正黒鉛を用い、成長温度はそれぞれ 600°C、400°Cとした。

図1に透過電子顕微鏡(TEM)の断面画像を示す。黒鉛基板の上に酸化スズ膜が約 2.4nm と酸化イットリウムが約 2nm 成膜されていることが分かる。エネルギー分散型 X 線分光法(EDX)による組成分析を行ったところ、一層目にスズと酸素の組成を含んだ膜、二層目にイットリウムと酸素の組成を含んだ膜が確認できた。さらに、酸化イットリウム膜の回折スポットを測定するとハローパターンが見られアモルファスであることが分かった。当日は、より詳細な実験内容や成長レートを含めて発表する。

[1] Li Liu, *et al.*, Phys. Status Solidi B 2021, 258, 2100105

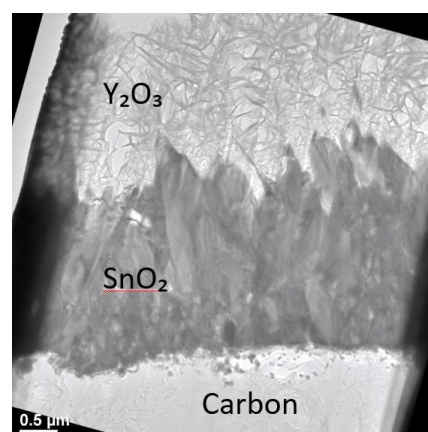


Fig.1 Cross-sectional TEM image of  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2/\text{Carbon}$  interface.



# 低濃度 Cr ドープ ITO エピタキシャル成長膜の作製および特性評価

## Epitaxial Growth and Characterization of Lightly Cr-Doped ITO Films

京大院人環<sup>1</sup>, 京大 ILAS<sup>2</sup>

○曾我 彩乃<sup>1</sup>, 角 卓実<sup>1</sup>, 中村 敏浩<sup>1,2</sup>

Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto Univ.<sup>1</sup>, ILAS, Kyoto Univ.<sup>2</sup>,

○Ayano Soga<sup>1</sup>, Takumi Kado<sup>1</sup>, Toshihiro Nakamura<sup>1,2</sup>

E-mail: soga.ayano.66v@st.kyoto-u.ac.jp

**【研究背景】** 近年、高機能かつ化学的に安定な酸化物が新規エレクトロニクス材料として注目されている。これまで我々は、希薄磁性半導体の母体材料として透明導電膜を用いた新規酸化物スピントロニクス材料の開発を進めている。特に、酸化物系希薄磁性半導体として遷移金属ドープ酸化インジウムスズ (Indium Tin Oxide: ITO) 薄膜に着目して研究を進めてきた<sup>1)</sup>。例えば、ITO 薄膜に対する Cr の添加においては、Cr イオンの価数に応じて、余剰電子の放出により薄膜の導電性や磁性に変化が生じることなどが予想される<sup>2)</sup>。本研究では、Cr ドープ量の異なる Cr ドープ ITO エピタキシャル成長膜を作製し、特に低濃度ドープ条件に焦点を当てて、Cr ドープが電気・光学・磁気特性に与える影響を評価することを目的として研究を行った。

**【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 Cr ドープ ITO 薄膜を YSZ(111) 単結晶基板上に作製した。Fig.1 に、 $\text{In}_{1.79}\text{Sn}_{0.2}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$  の組成をもつ Cr ドープ ITO 薄膜の X 線回折パターンを示す。種々の X 線回折測定により、Cr ドープ ITO 薄膜がエピタキシャル成長していることを確認した。Fig.2 に、 $\text{In}_{1.79}\text{Sn}_{0.2}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$  薄膜の紫外可視スペクトルを示す。この測定結果を用いて光学的バンドギャップを評価した。また、ホール効果測定により、低濃度 Cr ドープ ITO 薄膜は、Cr を添加していない ITO 薄膜に比べて低い電気抵抗率を示すことがわかった。加えて、室温下での磁化測定を行い、強磁性を示すことも確認した。その他の物性評価結果や詳細については当日報告する。

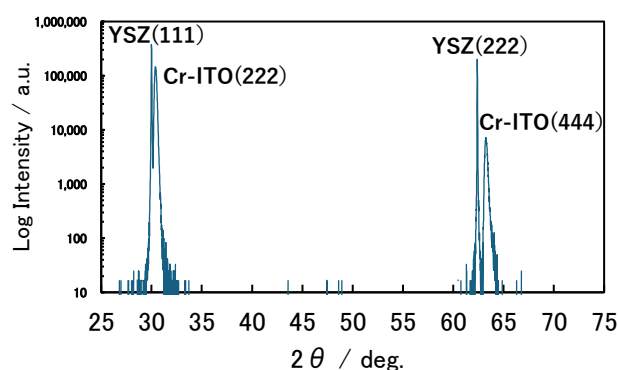


Fig.1. XRD pattern in the  $\omega$ - $2\theta$  scan mode of  $\text{In}_{1.79}\text{Sn}_{0.2}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$  film deposited on YSZ(111) substrate.

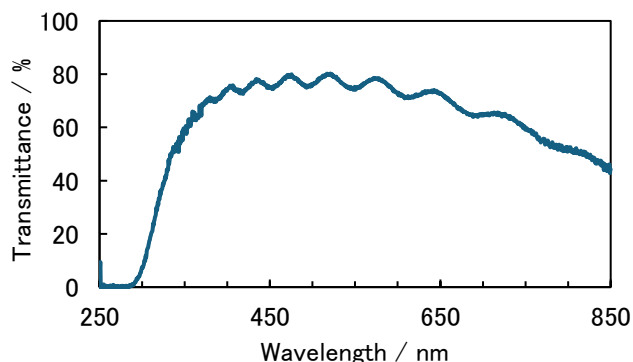


Fig.2. Optical transmission spectrum for  $\text{In}_{1.79}\text{Sn}_{0.2}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$  film deposited on YSZ(111) substrate.

### <参考文献>

- 1) S. Kitagawa and T. Nakamura, *Curr. Appl. Phys.* **69**, 60 (2025) and references therein.
- 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).

## 高温アニールによる直方晶 $\text{MgGeO}_3$ 薄膜の作製

### Fabrication of orthorhombic $\text{MgGeO}_3$ thin films by high-temperature annealing

立教大理 <sup>○</sup>(M1) 古川 加惟, 藤原 宏平

Dept. Chem., Rikkyo Univ. <sup>○</sup>Kai Furukawa and Kohei Fujiwara

E-mail: 25LB017B@rikkyo.ac.jp

三元系  $\text{ABO}_3$  ( $A, B$  は金属元素) は機能性酸化物の代表的なプラットフォームの一つであり、その多彩な結晶構造 (ペロブスカイト構造やイルメナイト構造など) と物性との相関を理解し、諸特性を向上することを目指して活発に研究が進められている。 $B$  サイトに  $\text{Ge}$  を含む系では、大きなバンドギャップ由来の可視光透過性や高い移動度による透明半導体・導電体特性、さらには、それらを特徴的な結晶構造と組み合わせることで新たな物性や素子機能の発現も期待できる。本研究では、 $A$  サイトに  $\text{Mg}$  をもつ直方晶  $\text{MgGeO}_3$  (図 1 (b) 挿入図) の薄膜化を目的として、スパッタリング法による  $\text{MgGeO}_3$  薄膜の作製に取り組んだ。ターゲットに直方晶  $\text{MgGeO}_3$  を含む焼結体ターゲットを用いても、直方晶相は容易には結晶化しなかったが、再成長と高温アニールの手法を導入することで直方晶  $\text{MgGeO}_3$  結晶性薄膜が得られることを見出した。

直方晶  $\text{MgGeO}_3$  を含む  $\text{Mg-Ge-O}$  焼結体ターゲット ( $\text{Mg:Ge} = 1:1$ ) を用いて、 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  基板上に薄膜を作製した。成膜条件として、成長温度を  $\text{RT-}800^\circ\text{C}$ 、 $\text{Ar-O}_2$  ガス (全圧  $0.5 \text{ Pa}$ ) 中の酸素濃度を  $0$  or  $10\%$  の範囲で変化させた。また、作製した試料を大気中で  $600\text{--}1000^\circ\text{C}$  で熱処理した。

成長温度  $\text{RT}$  および酸素濃度  $0\%$  で成膜後、 $900^\circ\text{C}$  以上の熱処理を施すことで  $2\theta \sim 19^\circ$  付近に直方晶  $\text{MgGeO}_3$  400 に帰属可能な回折ピークが検出された。しかし、その回折強度は膜厚に依存せず、結晶化が試料の一部で生じていることが示唆された。結晶化が基板との界面近傍で生じているとの仮定の下、結晶化した薄いバッファ層の上に、再成長とアニールを行うことで、上記回折の強度が増加するかを調べた。再成長に伴って回折強度は増加し、 $2\theta \sim 19^\circ$  以外にも複数の回折ピークが検出された (図 1(a))。

これらの回折パターンから、生成した結晶が直方晶  $\text{MgGeO}_3$  であると同定した。また、図 1(b) に示すように再成長とアニールを繰り返すことで回折強度は膜厚に対して線形に増加した。

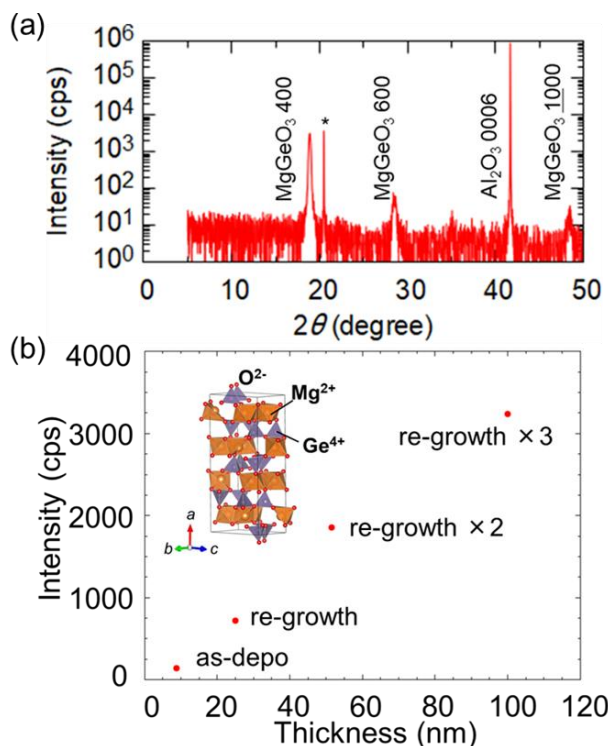


Fig. 1. (a) Out-of-plane X-ray diffraction pattern of a  $\text{MgGeO}_3$  film grown on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) after re-growth and annealing. The asterisks indicate the forbidden reflection of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (b) Thickness dependence of the  $\text{MgGeO}_3$  400 diffraction intensity for the as-deposited film and the films after the re-growth and annealing.

# TiO<sub>2</sub> をバッファ層とするガラス上へのバナジル化合物による VO<sub>2</sub> 膜の化学合成と結晶性に関する研究 Chemical synthesis and crystallinity studies of VO<sub>2</sub> films with vanadyl compounds on glass with a TiO<sub>2</sub> buffer layer

1 東海大院工 °下野 慎平<sup>1</sup>, 沖村 邦雄<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering, Tokai Univ.

°Shimpei Shimono<sup>1</sup> and Kunio Okimura<sup>1</sup>

E-mail: 4ceim028@tokai.ac.jp

二酸化バナジウム(VO<sub>2</sub>)は温度上昇時に 68°C 付近で結晶構造相転移を引き起こす。この際、V 原子間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)を生じる<sup>1)</sup>。また VO<sub>2</sub> は IMT に伴い光学的な特性も大きく変化する、低温相では赤外光を透過するのに対し、高温相では赤外光を遮断する特性を有するため、各種センサやスマートウィンドウ等への応用が期待されている<sup>2,3)</sup>。近年ではスマートウィンドウの実用化に向けてのあたり、VO<sub>2</sub> の結晶粒径をナノレベルに制御させ高い透光性を実現し、光スイッチング性能を向上させることが目標とされている。私たちは比較的成本を抑えられる化学合成法による VO<sub>2</sub> 薄膜作製を行うことで、結晶粒径のナノレベル制御を試みた。本研究ではバナジリアセチルアセトナート(VO(acac)<sub>3</sub>)を原料として、メタノール(MeOH)中に溶解させた前駆体溶液を作製し、基板の上にコーティング及び熱処理を施すことで結晶性の評価を行った。

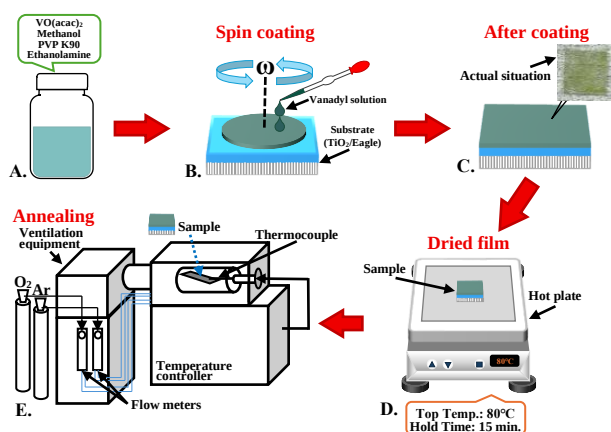
**Fig. 1** に VO<sub>2</sub> 化学合成法の概略図を示す。実験ではまず、ガラス基板(Eagle, 10 × 10 mm<sup>2</sup>)上に VO<sub>2</sub> 結晶成長促進のためバッファ層として TiO<sub>2</sub> (90 nm)を成膜した。このときの TiO<sub>2</sub> 成膜は RF マグネトロンスパッタ法により全圧 0.5 Pa, Ar 流量 50 sccm, O<sub>2</sub> 流量 3 sccm, RF power 200 W, 成膜時間 30 分間、非加熱で行った。前駆体溶液は MeOH (70 mL)中に VO(acac)<sub>3</sub> (2.3 g)を入れ、攪拌機で 3 時間程攪拌させた。その後、ポリビニルピロリドン K90 (PVP K90, 1.7 g)を少量ずつ加えながら攪拌し、溶液に粘性を加えた。最後にエタノールアミン(EA, 0.3 cc)を滴下することで溶液の揮発性を抑制した。次に、基板の上に 500 rpm で 5 秒間, 800 rpm で 40 秒間の 2 段階におけるスピンコーティングを行った。塗布後はホットプレート上で 80°C, 15 分間大気中乾燥させることで溶媒を取り除き、圧力 1500 Pa の Ar 雰囲気下で温度 600°C での熱処理を 3 時間行った。

**Fig. 2** は VO<sub>2</sub>/ZnO/Eagle 積層構造の反応性スパッタ法により作製したサンプル(a)、ガラス基板上に TiO<sub>2</sub> バッファ層を成膜し前駆体溶液を塗布したサンプル(b)のラマンスペクトルである。サンプル(a)のピークより 200 cm<sup>-1</sup> 付近に V-V 原子間の振動モードを示す 2 つのピークがそれぞれ見られた。続いて 610 cm<sup>-1</sup> 付近に見られた大きなピークは、M1 相の V-O 結合の伸縮振動に由来するモードである。化学合成法で作製したサンプル(b)も同様なラマンスペクトルを示したことから、TiO<sub>2</sub> 膜上に VO<sub>2</sub> 結晶が成長したことがわかった。VO<sub>2</sub> 結晶成長が得られた要因として 2 つ挙げられる。1 つ目はガラス基板上にバッファ層 TiO<sub>2</sub> を成膜したことによって、アニール処理時に TiO<sub>2</sub> 結晶の一部が VO<sub>2</sub> と同じ結晶型のルチル構造を形成し、安定した VO<sub>2</sub> 結晶成長が得られたと考えられる。2 つ目はアニール処理時の温度を 600°C, Ar 雰囲気下で行ったことによって、前駆体溶液中の V<sub>x</sub>O<sub>y</sub> の還元が促進されたことにより組成が VO<sub>2</sub> に変化したと考えられる。**Fig. 3** は電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いたサンプル(b)の膜面モフォロジー像である。**Fig. 3 (a)**はサンプル中央部のモフォロジーを示し、粒径は約 130 ~ 150 nm で、ほぼ緻密な状態であった。**Fig. 3 (b)**はサンプル端部のモフォロジーを示し、粒径は約 200 nm で、中央部と比較すると粗な状態であった。このことより、前駆体溶液中の V 原子は TiO<sub>2</sub> 膜上で VO<sub>2</sub> 結晶成長をしている反面、基板への分散に偏りが生じていたことから、膜の均一性が今後の課題として挙げられる。発表では異なる前駆体溶液の作製条件ごとの結晶性や膜面モフォロジーの変化について報告する。

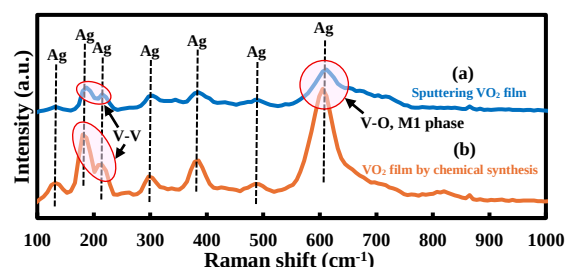
1) A. Zylbersztein, *et al.*, Phys. Rev., B **11**, 4383 (1975).

2) C. Cao, *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces., **14**, 28105 (2022).

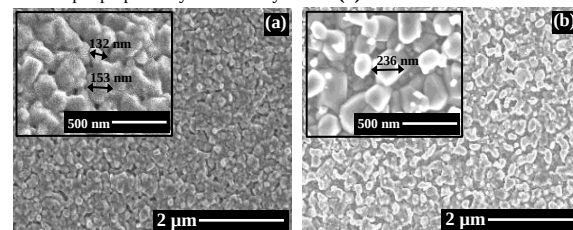
3) H. Ma, *et al.*, Nano Lett., **17**, 421 (2017).



**Fig. 1** Schematic of the chemical synthesis of VO<sub>2</sub>.



**Fig. 2** Raman spectra of sputter-deposited sample of VO<sub>2</sub>/ZnO/Eagle (a) and VO<sub>2</sub> sample prepared by chemical synthesis (b).



**Fig. 3** Membrane surface morphology of the central part of a sample prepared by chemical synthesis (a) and the edge of the sample (b).

# TiO<sub>2</sub>をバッファ層とするガラス上 VO<sub>2</sub>薄膜の作製と相転移特性に関する研究

Preparation of VO<sub>2</sub> thin films on glass using TiO<sub>2</sub> buffer layer and their phase transition properties  
東海大院工<sup>1</sup> ○(M1)若山 遼平<sup>1</sup>, 下野 慎平<sup>1</sup>, モハメッド シュルズ ミヤ<sup>1</sup>, 沖村 邦雄<sup>1</sup>

Graduate School of Engineering, Tokai Univ.<sup>1</sup>

○Ryohei Wakayama<sup>1</sup>, Shinpei Shimono<sup>1</sup>, Md. Suruz. Mian<sup>1</sup> and Kunio Okimura<sup>1</sup>

E-mail: 5ceim056@tokai.ac.jp

二酸化バナジウム(VO<sub>2</sub>)は温度上昇時 68°C付近で電気抵抗値が 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)を示す<sup>[1]</sup>. この IMT は結晶構造変化によって生じる. VO<sub>2</sub> は室温で単斜晶系(monoclinic crystal system)の結晶構造を有し, 68°C付近の温度で正方晶系(tetragonal crystal system)の結晶構造へ転移する<sup>[1]</sup>. 本研究室では, 従来, ZnO (酸化亜鉛)が VO<sub>2</sub> と整合し易い六方晶型(ZnO の対称性記号)であることから VO<sub>2</sub> 成長のバッファ層として使用してきた<sup>[2]</sup>. しかし, 高温環境下では ZnO が拡散や化学反応を引き起こし, 安定性が低下するという課題があるため, ZnO に代わる高温安定性に優れた材料として TiO<sub>2</sub> (酸化チタン)をバッファ層に採用することを試みる. 本研究の目的は, TiO<sub>2</sub> バッファ層を用いることで VO<sub>2</sub> 薄膜の高品質成長を実現することである.

実験はまず反応性スパッタ法によってガラス基板(10 × 10 mm<sup>2</sup>)上に全圧 0.5 Pa, O<sub>2</sub> 流量 3 sccm, Ar 流量 51 sccm の条件で, 厚さ 90 nm の TiO<sub>2</sub> バッファ層を作製した. 次にアニール装置を用いて, ガス中の圧力 1500 Pa, 昇温スピード 30°C/min, アニール時間 30 min でアニールを行った. アニール条件として, アニールなし, 450, 500, 550°C の 4 通りの熱処理を行った. アニールなしのサンプルを S1, それ以外のサンプルを順に S2, S3, S4 とした. さらに, TiO<sub>2</sub> 膜を変化させたサンプルについて, 膜厚を 150, 200nm, 成膜条件は同一とし, 成膜時間をそれぞれ 50, 66 min に設定して作製した. これらのサンプルに対して, 700°Cおよび 800°Cでアニール処理を行った.

**Fig. 1** は熱処理を行ったサンプルのラマン分光による結晶性評価結果である. グラフから, アニール熱処理を行った, S2, S3, S4 は 140 cm<sup>-1</sup>, 440 cm<sup>-1</sup>, 600 cm<sup>-1</sup>付近にピークが見られたが, アニール無しの S1 では, 明確なピークを確認できなかった. TiO<sub>2</sub>にはルチル型とアナターゼ型の 2 種類の結晶構造があり, ルチル型では 140, 240, 445, 610 cm<sup>-1</sup>付近, アナターゼ型では 140, 400, 520, 640 cm<sup>-1</sup>付近に特徴的なラマン散乱ピークが確認されるが, 今回の結果では, 双方の結晶に対する波数にピークが確認されたことから, 試料中にルチル型とアナターゼ型の両方が混在していることが分かった<sup>[3]</sup>. **Fig. 2** は膜厚 150, 200 nm のサンプルについて, アニール温度 700°C, 800°Cで処理した場合のラマン分光の結果である. 膜厚が厚く, 高温アニール熱処理によって, ルチル型の 140, 240, 445, 610 cm<sup>-1</sup>付近に強いピークが確認された. **Fig. 3** は各サンプルの XRD パターンである. 2θ = 27.5° にルチル相の最密面である(110)ピークが観測され, XRD でも検出できる程度に結晶化が進行していることが分かった. 講演では TiO<sub>2</sub> バッファ層上に成長させた VO<sub>2</sub> 膜の特性を示し, TiO<sub>2</sub> バッファ層の影響について報告する予定である.

[1] F. J. Morin., Phys. Rev. Lett, **3**, 34 (1959).

[2] K. Kato *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 6523 (2003).

[3] Verleur, H. W., Barker, A. S., & Berglund, C. N., Phys. Rev., **172**, 788 (1968).

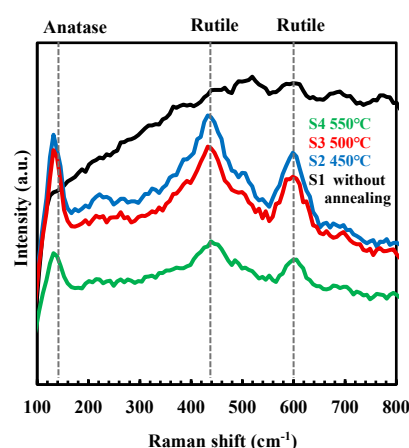


Fig. 1 Raman spectroscopy results of VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/glass with different annealing temperature.

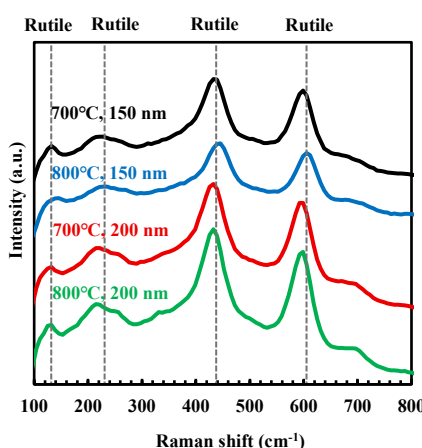


Fig. 2 Raman spectroscopy results of TiO<sub>2</sub>/glass with different annealing temperatures of 700°C and 800°C for different film thicknesses.

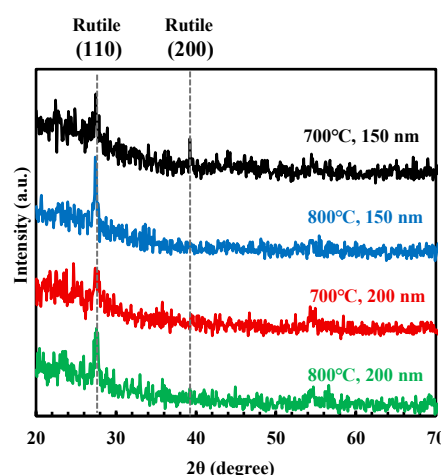


Fig. 3 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> films of 150 and 200 nm thicknesses prepared at annealing temperatures of 700 and 800°C.



# アノソバイト型 $V_3O_5$ エピタキシャル薄膜の合成

## Synthesis of anosovite-type $V_3O_5$ epitaxial thin film

都立大院理 ○(M1) 野口 快人, 岡 大地, 廣瀬 靖

Tokyo Metropolitan Univ., °K. Noguchi, D. Oka, Y. Hirose

E-mail: noguchi-kaito@ed.tmu.ac.jp

【はじめに】 マグネリ相バナジウム酸化物である  $V_3O_5$  は、室温以上で金属絶縁体転移を示すことから、不揮発性メモリなどの応用に向けた物性研究が盛んに行われている。一方、 $V_3O_5$  の準安定相であるアノソバイト型  $V_3O_5$  (Fig. 1) は、2012 年に Weber らによって初めて合成された<sup>[1]</sup>が、現在までに報告された試料は粉末 (不純物を含む)<sup>[1]</sup>やナノ結晶<sup>[2]</sup>に限られており、電気輸送特性をはじめとする物性には不明な点が多い。我々は、アノソバイト型  $V_3O_5$  の詳細な物性を明らかにすることを目的として、エピタキシャル薄膜の合成に取り組んでいる。今回は、アノソバイト型  $V_3O_5$  と類似構造を持つ  $\lambda$ - $Ti_3O_5$  のエピタキシャル成長に関する知見<sup>[3]</sup>に基づき、骨格構造が同じ擬ブルッカイト型  $MgTi_2O_5$  (MTO) をシード層に用いることで、アノソバイト型  $V_3O_5$  エピタキシャル薄膜の合成に成功したので報告する。

【実験手法】 薄膜成長にはパルスレーザー法を用いた。LAO (110)基板上にシード層として MTO を 10 nm エピタキシャル成長した後、 $VO_x$ を 90 nm 堆積した。ターゲットには、MTO および  $V_2O_5$  の焼結体を用いた。基板温度は 600 °C とし、MTO 層は酸素分圧  $P_{O_2} = 1 \times 10^{-6}$  Torr で、 $VO_x$  層は  $P_{O_2}$  を可変パラメータとして成膜した ( $P_{O_2} = 1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$  Torr)。作製した薄膜の結晶構造を X 線回折 (XRD) 測定で評価した。

【結果】 作製した薄膜の  $\theta$ - $2\theta$  XRD パターンを Fig. 2 に示す。 $P_{O_2} = 1 \times 10^{-4}$  Torr で成長した薄膜 ( $VO_x$ /MTO) は、シード層のみの試料 (MTO) と回折パターンがほぼ一致し、 $V_3O_5$  の結晶成長は確認できなかった。一方、 $P_{O_2} = 1 \times 10^{-6}$  Torr で成長した薄膜 ( $V_3O_5$ /MTO) では、(100)配向したアノソバイト型  $V_3O_5$  のエピタキシャル成長による回折強度の明瞭な増大が確認された。 $P_{O_2} = 1 \times 10^{-6}$  Torr で LAO 基板上に直接成長した薄膜 ( $VO_x$ ) では、 $V_3O_5$  による回折ピークは観察されなかったことから、MTO シード層がアノソバイト型  $V_3O_5$  のエピタキシャル成長を促進したと結論した。講演では合成したアノソバイト型  $V_3O_5$  薄膜の物性についても議論する予定である。

[1] D. Weber *et al.*, Inorg. Chem. **51**, 8524 (2012).

[2] M. Tarannum *et al.*, J. Phys. Chem. C. **128**, 4215 (2024).

[3] H. Chen *et al.*, Appl. Phys. Lett. **116**, 201904 (2020).

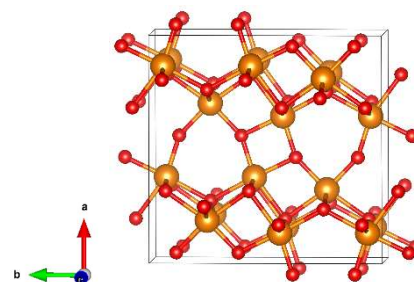


Fig. 1. Crystal structure of anosovite- $V_3O_5$  (drawn by VESTA 3).

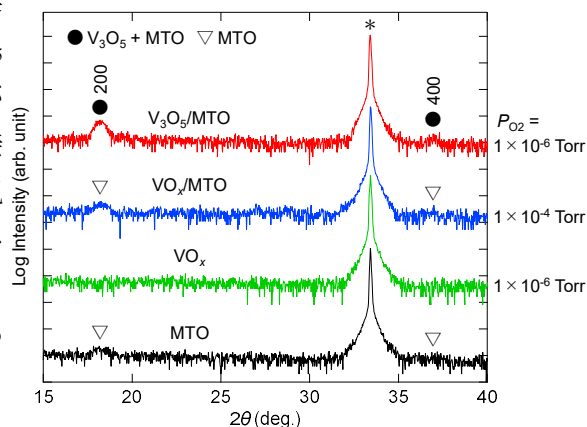


Fig. 2  $\theta$ - $2\theta$  XRD patterns of the  $VO_x$  thin films grown under various condition. Asterisk denotes the diffraction from the substrate. The peaks of  $V_3O_5$  and MTO are overlapping.

ペロブスカイト水素化物  $\text{CaLiH}_3$  薄膜の合成に向けた生成エネルギー計算

First-principles calculations of formation energy aiming for thin film synthesis of  $\text{CaLiH}_3$

芝浦工大理工<sup>1</sup>, <sup>○</sup>(M1)和田 望<sup>1</sup>, 福士 英里香<sup>1</sup>, 大口 裕之<sup>1</sup>

Shibaura Tech.<sup>1</sup>, <sup>○</sup>Nozomi Wada<sup>1</sup>, Erika Fukushi<sup>1</sup>, Hiroyuki Oguchi<sup>1</sup>

E-mail: ad21072@shibaura-it.ac.jp

【緒言】ヒドリド伝導体である  $\text{MLiH}_3$  ( $M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ )は、 $M$  サイトに入るカチオンのイオン半径が小さいほどヒドリドに対する移動障壁が低くなり、 $\text{CaLiH}_3$  においてヒドリド伝導率が最高になると理論予測されている<sup>[1]</sup>。しかし、ペロブスカイト相の安定性の指標である許容因子が 0.90 と小さく生成エネルギーが正の値を示す<sup>[1]</sup> $\text{CaLiH}_3$  は今のところ合成が確認されておらず、エピタキシャル応力を利用した  $\text{CaLiH}_3$  合成が期待される。そこで、 $\text{CaLiH}_3$  が取り得る 3 種類の構造それぞれの生成エネルギーについて計算を行い、ペロブスカイト相の合成のしやすさを検討した。また、 $\text{Sr}$  の一部を  $\text{Ca}$  で置換した  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LiH}_3$  の薄膜合成に向けて、置換量  $x$  に対する生成エネルギーを計算し、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LiH}_3$  における  $\text{Ca}$  固溶限界を理論的に検証した。

【方法】初めに、 $\text{CaLiH}_3$  が取り得る可能性のある立方晶系ペロブスカイト構造( $Pm-3m$ )、斜方晶系構造( $Pnma$ )、六方晶系構造( $R-3c$ )のそれぞれに対して、密度汎関数理論(Density Functional Theory, DFT)に基づく第一原理計算により、生成エネルギーを求めた。次に、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LiH}_3$  の  $\text{Ca}$  置換量  $x$  を  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$  と変化させたときの生成エネルギーを調べた。DFT に基づく第一原理計算は Quantum ESPRESSO コード<sup>[2]</sup>を用いて行った。波動関数と電荷密度の切断エネルギーはそれぞれ 103 Ry と 410 Ry とし、 $6\times6\times6k$  点を用いた。原子の内殻電子の扱いにはウルトラソフト擬ポテンシャル(USPP)を用いた。交換相関汎関数は PBE 汎関数を用いた。

【結果】Table 1 は  $\text{CaLiH}_3$  が取り得る 3 種類の構造に対する生成エネルギーの値を示す。いずれの構造も生成エネルギーが正であり、生成するには何らかの方法によって安定化を図る必要があることが分かった。また、六方晶系構造( $R-3c$ )が最も安定であり、ペロブスカイト型  $\text{CaLiH}_3$  を生成させるためには、立方晶系の原子配置が固定されやすい立方晶系基板を選択する等の工夫が必要であると示唆された。

Fig. 1 は、計算により求められた  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LiH}_3$  の生成エネルギーを示す。生成エネルギーは  $x$  の増加にともなって単調増加しており、 $x = 0.25$  と  $x = 0.5$  の間でその値は負から正へと変化した。先行研究<sup>[3]</sup>では  $x = 0.5$  以上で  $\text{CaH}_2$  の析出を観察しており、計算は実験結果の正当性を裏付ける結果となった。今後は置換量  $x$  を細かく変えて生成エネルギーを計算し、詳細な固溶限界を決定する予定である。また、エピタキシャル応力を利用した固溶領域の拡張の可能性についても検討する。

[1] Takashi Hirose *et. al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **5**, 2968-2974 (2022). [2] Paolo Giannozzi *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 395502 (2009). [3] Takashi Hirose *et. al.*, *Dalton Trans.*, **54**, 4180-4186 (2025)

| Structures        | $E_{\text{formation}}$ |
|-------------------|------------------------|
| $Pm-3m$ (ペロブスカイト) | 0.13080 eV             |
| $Pnma$ (斜方晶系)     | 0.10120 eV             |
| $R-3c$ (六方晶系)     | 0.07975 eV             |

Table 1. Formation energies of  $\text{CaLiH}_3$ .

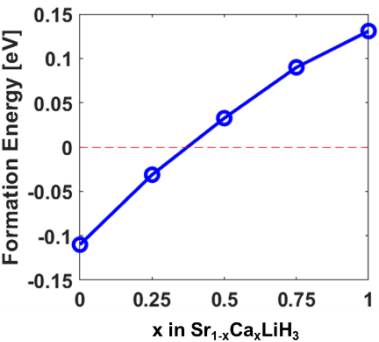


Fig. 1 Formation energy vs Ca amount in  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LiH}_3$ .

# Developing High-Performance High-Entropy Alloy Electrocatalyst for Methanol Fuel Cells using Machine Learning-Assisted DFT Calculations

Nagoya Univ.<sup>1</sup>, NIMS.<sup>2</sup>, <sup>o</sup>Ho Ngoc Nam<sup>1\*</sup>, Ravi Nandan<sup>2</sup>, Quan Manh Phung<sup>1</sup>, Yusuke Yamauchi<sup>1</sup>

\*E-mail: honam@nagoya-u.jp

**Introduction:** Methanol Fuel Cells (FCs) offer a promising solution for future energy by generating electricity through the electrochemical oxidation of methanol (MOR). However, catalyst instability and sluggish MOR kinetics are key bottlenecks limiting the development of this technology. Also, commercial Pt/C catalysts are often prone to CO poisoning (an intermediate formation in MOR process), highly reducing FCs performance. Recently, high-entropy alloys (HEAs) have emerged as promising catalysts for MOR due to their tunable properties, excellent catalytic activity, and stability. However, their vast compositional space, both in terms of elemental variety and atomic ratios, presents a major challenge to the rational design of high-performance catalysts, as experimental efforts are often hindered by ambiguous element selection and inefficient trial-and-error methods. Recognizing these critical challenges, this work introduces a bottom-up research strategy for developing high-performance HEA electrocatalysts for efficient methanol conversion, progressing from computational quantum simulations to experimental lab validation (Figure 1).

**Method:** We employed machine learning-supported DFT calculations to predict high-performance HEA catalysts for MOR application. Machine learning was used in both pre-screening (optimizing adsorption configurations) and post-processing (optimizing atomic composition). We selected four elements—Pt, Pd, Rh, and Ru—for the alloy template based on their similar characteristics and screened a fifth element from 7 candidates: Cu, Ni, Au, Ir, Os, Mo, and Cd. We ensured that all HEA candidates could form a single-phase FCC structure by investigating mixing entropy configurations, atomic radius differences, and phase formation energy. After confirming stability, we screened their catalytic activity based on four criteria, including (i) low electrical resistivity, (ii) strong CH<sub>3</sub>OH adsorption, (iii) high CO tolerance, and (iv) efficient water dissociation. Eventually, a HEA candidate with the most suitable physicochemical properties will be selected to be fabricated in experimental lab. To maximize the catalytic performance of HEA candidate, the co-polymer micelle-assisted soft-templating approach in combination with electrochemical deposition (for film samples) and wet chemical synthesis method (for nanopaticles) are used for porosity institution.

**Results and discussion:** Guided by machine learning-assisted DFT predictions, the PtPdRhRuMo alloy was identified as the most promising HEA candidate, featuring numerous physicochemical properties favorable for MOR applications. Notably, the incorporation of Mo as the fifth element significantly activates specific binding sites on HEA surfaces, enhancing methanol adsorption and, in particular, water dissociation ability. This facilitates hydroxyl species formation, which effectively mitigates CO intermediate adherence while promoting the complete oxidation of CH<sub>3</sub>OH to CO<sub>2</sub> via alternative reaction pathways. These theoretical predictions were subsequently translated into experimental testing, confirming the superior electrochemical performance of PtPdRhRuMo.

Accordingly, the quinary HEA-PtPdRhRuMo catalysts demonstrated not only remarkable long-term durability (maintaining approximately 50% of their initial activity after 10,000 s) but also high catalytic performance, with electric current values of up to 19.65 mA/cm<sup>2</sup> and 10.66 A mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> for the film sample, and 12.9 mA/cm<sup>2</sup> and 8.25 A mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> for the nanoparticle sample. These results significantly outperform those of Ir-based high entropy alloy, medium-entropy alloy counterparts, commercial Pt-C, and the most recently reported Pt-based catalytic systems for efficient methanol electrooxidation applications. This potentially paves the way for future research with more abundant and cost-effective metals while maintaining high catalytic activity for applications in energy conversion and beyond.

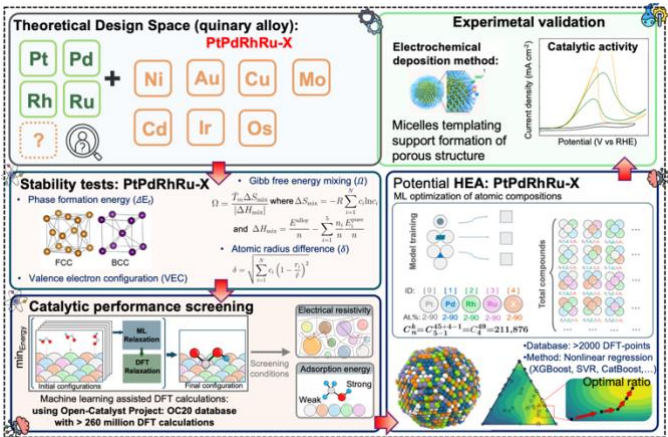


Figure 1. Design process of high-performance HEA electrocatalyst integrating DFT calculations, machine-learning, and experiments

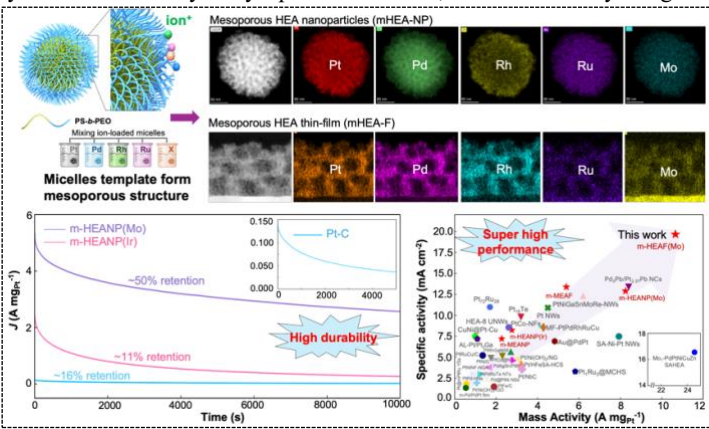


Figure 2. Superior MOR performance of HEA-PtPdRhRuMo catalyst



## Solid-State dewetting in $L1_0$ -FePd epitaxial films by a two-step heating method

ENS Paris-Saclay,<sup>1</sup> Tohoku Univ.<sup>2</sup>, Nagoya Univ.<sup>3</sup>, Kobe Univ.<sup>4</sup>, Sci.Univ.<sup>5</sup>,

Samuel Vergara<sup>1</sup>, Shingo Maruyama,<sup>2</sup> Soki Yoshida,<sup>3</sup> Keisuke Haruki,<sup>3</sup> Naoya Matsumoto,<sup>4</sup>

Mitsuharu Uemoto,<sup>4</sup> Tomoya Ono,<sup>4</sup> Shinato Yasui,<sup>5</sup> Yasushi Endo,<sup>2</sup> Masaki Mizuguchi,<sup>3</sup>

Tomoyuki Ogawa,<sup>2</sup> and Hiroshi Naganuma<sup>3</sup>

E-mail: [hiroshi.naganuma.c3@tohoku.ac.jp](mailto:hiroshi.naganuma.c3@tohoku.ac.jp)

$L1_0$ -FePd alloy films with a design thickness of 5 nm were grown by r.f. magnetron sputtering on  $\text{SrTiO}_3$  (001) single crystal substrates by a 2-step heating method. The initial crystal growth mechanism of  $L1_0$ -FePd epitaxial films was drastically changed into the following 3 patterns (i) ~ (iii), even by a slight change of 1<sup>st</sup> growth temperature in a 2-step heating process. [Fig. 1] (i) Almost no lattice disturbance in the in-plane direction was observed, and perfect constraint by tensile strain from the substrate was achieved. Furthermore, owing to the Frank–van der Merwe (FM) of lateral growth mode and without dislocations, an atomically flat surface was realized. (ii) Solid-state dewetting occurred due to the thin film thickness of 5 nm and the two-fold difference in surface free energy between  $\text{SrTiO}_3$  and  $L1_0$ -FePd. Film retreating due to solid-state dewetting occurred along the crystal orientation of the  $\text{SrTiO}_3$  substrate. (iii) The grains grew by 3-dimensionally, which is typically categorized by the Stranski-Krastanov (SK) or Volmer-Weber (VW) growth mode. Note that the 1<sup>st</sup> growth temperature of the 2-step heating significantly changed the initial growth mode, even though the 2<sup>nd</sup> heating temperature of 600°C was significantly higher than that of the 1<sup>st</sup> growth

temperature ( $T_s = 150 - 300^\circ\text{C}$ ). The solid-state dewetting reduced the substrate restraint, resulting in the highest degree of  $L1_0$ -ordering and the highest perpendicular magnetic anisotropy.

References: 1) Samuel Vergara and Hiroshi Naganuma, J. Cryst. Growth & Design., **25**, 768 (2025).

Acknowledgements: This work was partly supported by KAKENHI Grant-in-Aid for Transformative Research Areas (B) (No.23H03803), Grant-in-Aid for Scientific Research (B) (No. 24K01346), JSPS core to core (No. JPJSCCA20230005)

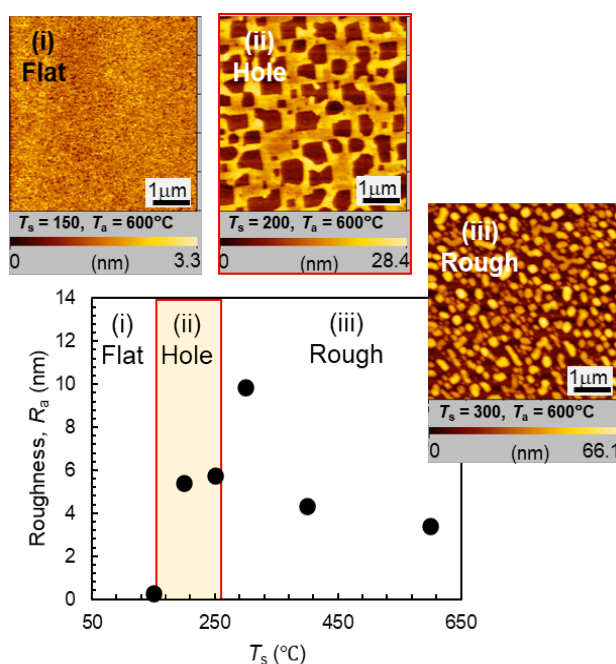


Fig. 1 Surface flatness depending on the heating temperature in the first step of the two-step heating process. Three changes (i)-(iii) in surface morphology were observed.



# Crystallographic Transformation Pathway and Magnetic Properties of Ni-Mn Alloy Films Synthesized by Co-Precipitation

Gifu Univ., (M2) Fadhilatu Zikra\*, Keisuke Yamada, and Mutsuhiro Shima \*\*

E-mail: \*fadhilatu.zikra.f9@s.gifu-u.ac.jp, \*\*shima.mutsuhiro.v3@f.gifu-u.ac.jp

## Abstract

Ni-Mn binary alloy thin films were synthesized via a solution-based route combining co-precipitation followed by low-temperature heat treatment (LTHT) and spin coating. NiMn-based alloys have attracted significant attention due to their potential applications in spintronics and magnetic shape memory [1]. The

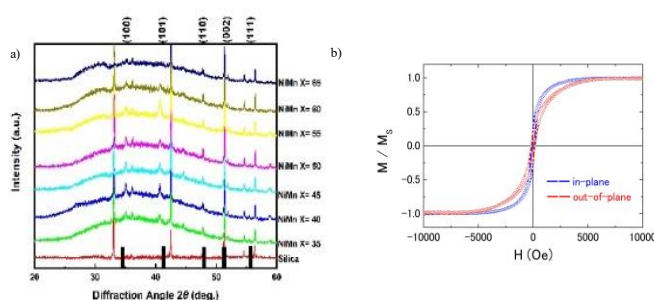


Fig. a) XRD spectra and b) Magnetic hysteresis loops of Ni-Mn alloy films.

structural characterization was performed using X-ray diffraction (XRD) analysis, which revealed a structural transformation from the oxide phase into a chemically ordered  $L1_0$  phase after reduction. The appearance of reflections such as  $(100)$ ,  $(110)$ , and  $(111)$  in Fig. a) confirmed the formation of a tetragonal structure. The lattice constant ( $a$ ) was estimated using the  $(100)$  and  $(110)$  reflections, while the ( $c$ ) parameter was derived from the  $(111)$  reflection based on the tetragonal interplanar spacing formula. This method enabled the estimation of tetragonality ( $c/a$ ), providing insight into the degree of atomic ordering. The lattice constants calculated from the  $(111)$  reflections showed a non-linear dependence on Mn composition, suggesting that variations in Mn content influence local crystal distortion, atomic ordering, or possible phase transitions. Magnetic properties characterized by Vibrating Sample Magnetometry in Fig. b) indicated a dominant in-plane magnetic response with higher saturation and coercivity than the out-of-plane direction. This suggests that while structural ordering toward  $L1_0$  is observed, the magnetic easy axis is not firmly defined—possibly due to partial ordering, film thickness effects, or compositional inhomogeneity [2]. The correlation between structural evolution and magnetic behavior highlights the impact of annealing conditions on phase. The complexity of coupling between crystallographic ordering and magnetic behavior in NiMn thin films, with implications for spintronic material design formation and functional properties of NiMn thin films, made findings contribute to a deeper understanding of order-disorder transformation mechanisms. Importantly, these findings on binary Ni-Mn films will serve as a foundational reference for the future synthesis of ternary Ni-Mn-Ga Heusler alloy thin films. In this report, we will also present about the structure and magnetic properties of Ni-Mn-Ga ternary alloy films.

## Reference:

- [1] Z. B. Li, et al., *Materials* **10**, 436 (2017).
- [2]. T. Ogawa, et.al., *Acta Phys. Pol. A* **97**, 491 (2000).

## 電子ビーム蒸着法で作製した Sn/Fe-Ni 系合金多層膜の

## 超伝導と磁性の組成依存性

Compositional dependence of superconductivity and magnetization  
in multilayered Sn/Fe-Ni alloy films prepared by electron beam evaporation

岐阜大学大学院 八田健誠, 熊澤宏紀, 山田啓介, 嶋睦宏

Gifu Univ. K. Hatta, H. Kumazawa, K. Yamada, and M. Shima

E-mail: hatta.kensei.z1@s.gifu-u.ac.jp, shima.mutsuhiro.v3@f.gifu-u.ac.jp

【背景と目的】 強磁性体と超伝導体のハイブリッド構造の界面ではスピン流が長距離伝搬するスピン三重項クーパ対が生成しうることが明らかになっていることから、超伝導とスピントロニクスを組み合わせた新たなデバイス応用への展開が期待されており、その超伝導と磁性の相関に関する更なる解明が求められている<sup>[1]</sup>。本研究では、電子ビーム蒸着法により(100)配向 $\beta$ -Sn層及び強磁性 Fe-Ni 層からなる Sn/Fe-Ni/Sn 三層膜を作製し、各層の膜厚( $d_{\text{Sn}}$ ,  $d_{\text{FM}}$ )及び Fe-Ni 層の合金組成( $\text{Fe}_{22}\text{Ni}_{78}$ ,  $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_{45}$ )が超伝導及び磁性に及ぼす影響を解明することを目的とした。

【実験方法】 Sn 層の膜厚を固定し Fe-Ni 層の膜厚を変化させた複数の積層膜試料について、結晶構造を XRD、磁気特性を VSM 及び SQUID により評価し、電気伝導特性を四端子法により SQUID を用いて温度、印加磁場、印加電流を変化させながら測定した。

【結果と考察】 Fe-Ni 層の膜厚を変化させて作製した Sn/ $\text{Fe}_{22}\text{Ni}_{78}$ /Sn( $d_{\text{Sn}} = 25 \text{ nm}$ ,  $d_{\text{FM}} = 0 \sim 2.0 \text{ nm}$ )三層膜の結晶構造を XRD で評価したところ、Fig. 1 に示すようにいずれの試料においても Sn 層は  $\beta$  相で(100)配向していることを確認した。また VSM による磁化測定の結果、Fe-Ni 層は室温で強磁性であることを確認した。 $d_{\text{FM}} = 0 \sim 2.0 \text{ nm}$  で変化させた試料について SQUID を用いて低温電気抵抗測定を行ったところ、Fig. 2 に示すように  $d_{\text{FM}} = 1.0 \text{ nm}$  以下で電気抵抗値が  $0 \Omega$  に近づき、超伝導状態への転移を確認した。また、臨界温度  $T_{\text{C}}$  は単調に低下する傾向を示した。この要因として、強磁性 Fe-Ni 層の磁化の大きさに対する依存性、界面近傍で強磁性 Fe-Ni 層のスピン分極が超伝導 Sn 層のクーパ対に及ぼす近接効果が考えられる。

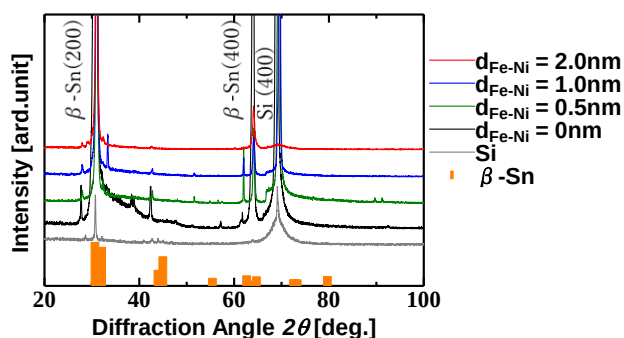


Fig.1: XRD spectra of Sn(25 nm)/ $\text{Fe}_{22}\text{Ni}_{78}$ ( $d_{\text{Fe-Ni}}$ )/Sn(25 nm) films.

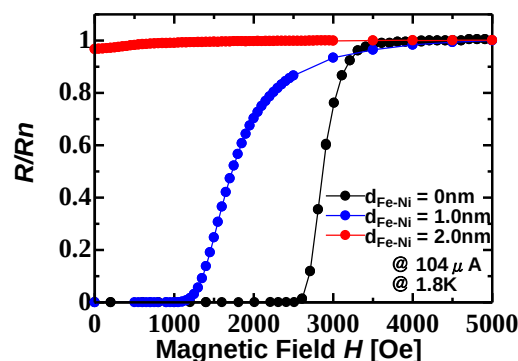


Fig.2:  $H$  dependence of  $R/R_n$  for Sn(25 nm)/ $\text{Fe}_{22}\text{Ni}_{78}$ ( $d_{\text{Fe-Ni}}$ )/Sn(25 nm) films at 1.8 K.

【参考文献】 [1] J. Linder and J. W. A. Robinson, Nat. Phys. 11, 307 (2015).

## 共沈法により作製した Ni-Ga 系二元合金薄膜の結晶配向制御と磁性

### Controlled Crystal Growth and Magnetic Properties of Ni-Ga Binary Alloy Films

#### Prepared by Coprecipitation Method

岐阜大学大学院 佐々木皓輝, 山田啓介, 嶋睦宏

Gifu Univ. K. Sasaki, K. Yamada, and M. Shima

E-mail: sasaki.koki.g6@s.gifu-u.ac.jp, shima.mutsuhiro.v3@f.gifu-u.ac.jp

**[背景と目的]** 磁性ホイスラー合金のひとつである  $\text{Co}_2\text{NiGa}$  合金は、MRAM や磁気センサーに利用されている機能性材料であり、高い結晶配向性を有する薄膜はデバイスの動作の高速化や省電力化といった機能性の向上が期待されている<sup>[1]</sup>。高配向な薄膜を簡便に作製できる方法として、前駆体結晶の基本骨格を保ちながら新たな結晶相が生成するトポタクティック変態がある。本研究では、 $\text{Co}_2\text{NiGa}$  合金の物性解明に向け、共沈法と熱処理を用いて Ni-Ga 系合金の高結晶配向薄膜の作製と磁性の相関解明を目的とした。

**[実験方法]**  $\text{Ni}_{100-X}\text{Ga}_X$  合金薄膜の作製では、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ の各硝酸塩水溶液を目的の組成となるように混合し、NaOH 水溶液を用いて pH 7.5~8.0 の範囲で共沈を行った。前駆体を合成し、アニール処理することで作製した。元素組成を EDX、結晶構造を XRD、表面及び断面構造を SEM、磁気特性を VSM により評価した。

**[結果と考察]**  $\text{Ni}_{100-X}\text{Ga}_X$  ( $X = 30$ )の合金試料の結晶構造を XRD で測定した結果を Fig. 1 に示す。回折角  $44^\circ$ 付近と  $95^\circ$ 付近に bcc 合金相の(110), (220)ピークが確認されたことから、合金薄膜は(110)配向していると考えられる。一方、化学量論組成で安定な正方晶  $\text{Ni}_2\text{Ga}$  金属間化合物や B2 規則相  $\text{NiGa}$  に由来する回折ピークは観測されなかったことから、 $X = 30$  における合金は bcc 不規則相が支配的であると考えられる。VSM を用いて室温で行った磁化測定結果を Fig. 2 に示す。膜面に対し平行および垂直方向で測定し得られた磁気ヒステリシス曲線から、薄膜は常温で強磁性であり、面内方向が磁化容易軸であることわかる。発表では、Ni-Ga 系二元合金薄膜の結晶配向と磁性の相関を中心に、Ni-Co-Ga 系三元合金の構造と磁性についても述べる。

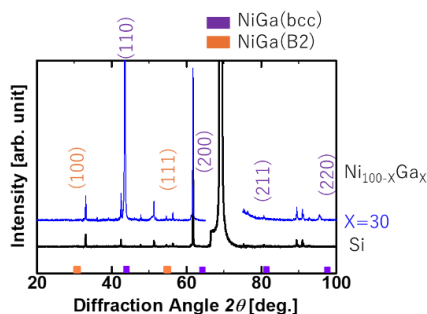


Fig.1. XRD spectrum of  $\text{Ni}_{70}\text{Ga}_{30}$  alloy film.

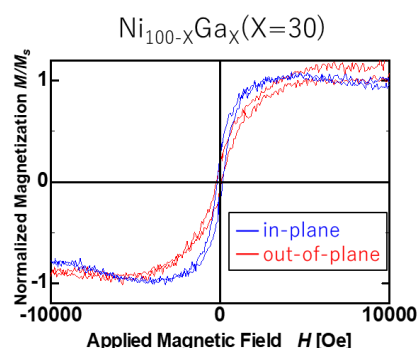


Fig.2. Hysteresis loops of  $\text{Ni}_{70}\text{Ga}_{30}$  alloy film.

[参考文献]

[1] M. J. Pechan et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **286** (2005) 340–345.

縦型化学気相蒸着法を用いた  $\text{In}_2\text{S}_3$  ナノシートの合成Synthesis of  $\text{In}_2\text{S}_3$  nanosheets by vertical chemical vapor deposition東邦大学<sup>1</sup>, <sup>○</sup>(M1)田中 優歌<sup>1</sup>, 柳瀬 隆<sup>1</sup>Toho Univ.<sup>1</sup>, <sup>○</sup>Yuta Tanaka<sup>1</sup>, Takashi Yanase<sup>1</sup>

E-mail: 6125015t@st.toho-u.ac.jp, takashi.yanase@sci.toho-u.ac.jp

【背景】III-VI族のn型半導体である  $\text{In}_2\text{S}_3$  は多相が存在し、代表的なものが  $\alpha$  相(立方晶),  $\beta$  相(正方晶),  $\gamma$  相(三方晶)である。この中で  $\beta$  相が室温で最安定である。 $\alpha$  相は光触媒<sup>[1]</sup>,  $\beta$  相は CIGS 太陽電池<sup>[2]</sup>,  $\gamma$  相は光電変換デバイス<sup>[3]</sup>への応用が期待されている。実用化するためには結晶性が高く均一な  $\text{In}_2\text{S}_3$  薄膜の作製技術と相の作り分け技術が必要である。第一歩として、本研究では縦型化学気相蒸着装置(VCVD)を用いて  $\text{In}_2\text{S}_3$  膜の作製が可能かを検証した。

【方法】本研究で使用した VCVD の概略図を Fig. 1 に示す。原料を分離することで供給量を独立に制御できる。また、電気炉を縦型化したことで対流によるガス流の乱れが生じにくく、基板上での原料ガス濃度が一定になり、均一な蒸着が期待される。将来的には大面積化を目指すこともできる。

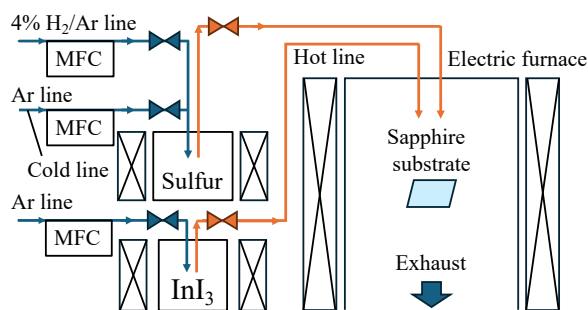


Fig. 1 Schematic diagram of vertical chemical vapor deposition apparatus.

【結果, 考察】VCVD と c 面サファイア基板を用いて実験を行ったところ Fig. 2(a)の挿入図のようなオレンジ色の薄膜が得られた。Fig. 2(a)は膜を光学顕微鏡で観察した様子である。三角ドメインが矢印方向に揃った結晶が確認された。Fig. 2(b)の XRD パターンから合成した薄膜は  $\text{In}_2\text{S}_3$  で (103)方向に配向成長していた。さらに Fig. 2(c)の Raman スペクトルにおける特徴的なピーク<sup>[4]</sup>から  $\beta$  相であると同定できた。以上の結果より VCVD を用いて配向成長した結晶性の高い  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  薄膜の合成が可能であることが示された。一方で結晶サイズの拡大や  $\alpha$  相,  $\gamma$  相の合成できる反応条件を現在、模索している。

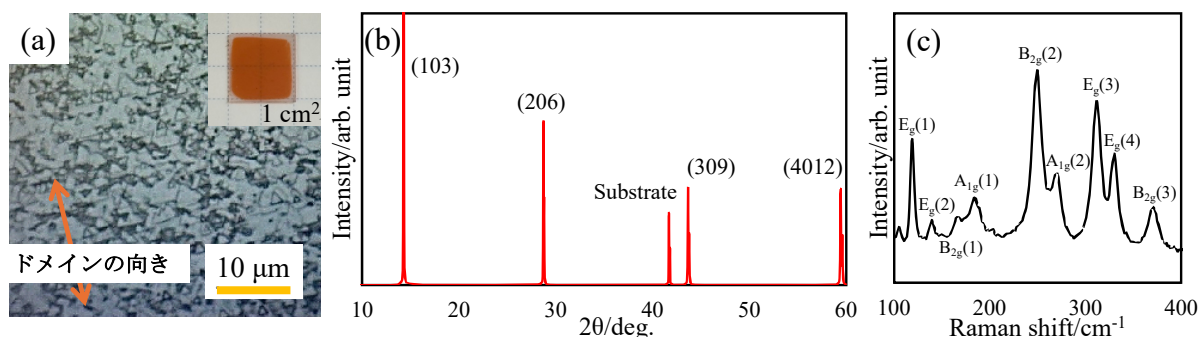


Fig. 2(a) Optical image, (b) XRD pattern, and (c) Raman spectra of the  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  thin film.

## 【参考文献】

- [1] R. Sumi et. al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 105103, 2014. [2] S. Ahmed, et. al., *J. MATER. RES. TECHNOL.*, **21**, 916, 2022.  
[3] N. Urakami, et. al., *Appl. Phys. Lett.* **125**, 073102, 2024. [4] Y. Zhao, et. al., *Adv. Optical, Mater.*, **7**, 1901085, 2019.



# (110)配向 ScN 薄膜の結晶性と電気特性の結晶方位依存性

## Crystal Orientation Dependence of Crystallinity and Electrical Properties of (110)-oriented ScN Thin Films

物材機構 ○大垣 武, 坂口 勲, 大橋 直樹

NIMS °Takeshi Ohgaki, Isao Sakaguchi, Naoki Ohashi

E-mail: OGAKI.Takeshi@nims.go.jp

【はじめに】 GaN に代表される IIIb 族窒化物の光・電子デバイス研究の進展に伴い、ScN の半導体分野への応用が期待されている。ScN は、岩塩型結晶構造の IIIa 族窒化物半導体であり、GaAs に匹敵する高い電子移動度を有すると予測されており、近年では、高品質単結晶薄膜の合成や、Mg ドーピングによる p 型伝導化も報告されている。高品質 ScN 薄膜の合成は、同じ結晶構造である MgO を基板として用いた報告が多いが、結晶構造が大きく異なるコランダム型結晶構造のサファイアを使用した報告もなされている。しかしながら、ScN とサファイア基板のヘテロエピタキシャル成長や成長した薄膜の物性など不明な点も多い。本研究では、MgO 基板、サファイア基板に(110)配向した ScN 薄膜を成長させ、その結晶性、電気特性について調査した。

【実験方法】 ScN 薄膜は、MBE 法を用いて MgO(110)基板、サファイア m 面基板に 750-900°C で成長させた。Sc は K-cell の供給温度を制御して供給し、N は N<sub>2</sub> ガスをラジカル源により活性化して供給した。薄膜の構造は、RHEED、XRD、AFM で評価し、電気特性は、Hall 効果測定を用いて評価した。

【結果と考察】 MgO(110)基板、サファイア m 面基板に成長した ScN 薄膜は、すべて(110)配向したエピタキシャル薄膜であった。MgO 基板に成長した ScN 薄膜は、結晶性の成長温度依存性は確認できなかった。一方、サファイア基板に成長した ScN 薄膜は、成長温度が高くなるに従い結晶性が向上し、低温成長させた場合において面内方向の結晶性に異方性が確認された (Fig. 1)。薄膜の電気特性に関しては、MgO 基板、サファイア基板に成長した ScN とともに成長温度が高くなるに従い電気抵抗率が小さくなった。また、MgO 基板に成長した ScN 薄膜では、面内方向に抵抗率の結晶方位依存性が確認された。

これらのことから、サファイア m 面基板に高温成長させることで、面内異方性の無い、高結晶性、高移動度を併せ持つ高品質な (110)配向 ScN 薄膜を成長させることが可能であることが明らかとなった。

【謝辞】本研究の一部は、科研費 20K05335 の助成を受けたものである。

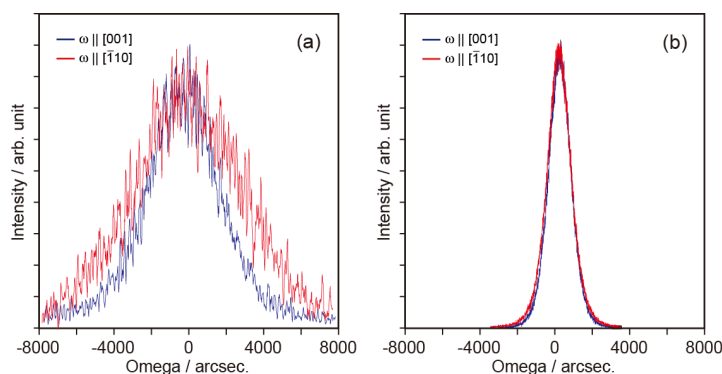


Fig. 1 XRD  $\omega$ -scan profiles for ScN(220) grown on m-sapphire substrates: (a) ScN film grown at 750°C, and (b) ScN film grown at 900°C.

## CrN 薄膜の電気特性に及ぼす Al 添加の効果

### Electrical Properties of CrN Thin Film and Effects of Al-doping

東北大工<sup>1</sup>, 東北大(AIMR)<sup>2</sup> °(D)張 惟喬<sup>1</sup>, 双 逸<sup>1,2</sup>, 安藤 大輔<sup>1</sup>, 須藤 祐司<sup>1,2</sup>

Tohoku Univ. (Eng.)<sup>1</sup>, Tohoku Univ. (AIMR)<sup>2</sup>, °(D)Wei-Chiao Chang<sup>1</sup>, Yi Shuang<sup>1,2</sup>, Daisuke Ando<sup>1</sup>,  
Yuji Sutou<sup>1,2</sup>

E-mail: chang.weichiao.s1@dc.tohoku.ac.jp

#### 【緒言 Introduction】

相変化メモリ (Phase Change Random Access Memory, PCRAM) は、相変化材料 (Phase Change Material, PCM) のアモルファス/結晶相変化に伴う電気抵抗変化を利用して情報を記録する。実用 PCRAM には、光ディスクにおいて実績のある Ge-Sb-Te (GST) が PCM として利用されている。GST は優れた安定性と耐久性を示す一方、耐熱性に劣り、また、アモルファス化に必要な動作エネルギーが高いことが更なる普及の障壁となっている。我々の研究グループは、新しいタイプの PCM として CrN を着目している。CrN は NaCl 構造を持ち、金属的に低い電気伝導性を有する。最近、我々は、局所的なジュール加熱により、低抵抗状態の CrN (NaCl 構造) が高抵抗状態の CrN<sub>2</sub> (Hexagonal 構造) へと相変化することを見出した。興味深いことに、その抵抗比は 10<sup>5</sup> 以上に達し、その動作エネルギーは約 100pJ と、GST に比して大きな抵抗比かつ低い動作エネルギーを実現することを見出した<sup>1</sup>。以上の結果から、CrN は有望な次世代 PCM 候補になり得る。しかし、その繰り返し回数は 10<sup>5</sup> 未満と十分とは言えない。その改善手法として、第三元素添加による CrN/CrN<sub>2</sub> の相安定性制御が挙げられる。本研究では、安定な Hexagonal 構造の窒化物を形成する Al を第三元素として選択し、CrN の電気特性に及ぼす添加効果を調査した。

#### 【実験方法 Experimental Methods】

真空チャンバーに Ar と N<sub>2</sub> を導入し、Cr ターゲット (純度 99.99%) と Al ターゲット (純度 99.9%) の反応性同時スパッタリングにより AlCrN を成膜した。二端子炉を利用し、試料に熱処理を施すとともに、電気抵抗の温度依存性を測定した。また、ラマン分光と XRD、TEM を用いて、熱処理による結晶構造の変化を調査した。

#### 【結果 Results】

Al を CrN に添加した結果、薄膜の電気抵抗が増加することが確認された。また、n 型半導体から p 型半導体へキャリアタイプが変化することが示された。XRD の結果、熱処理を施すと反射ピークのシフトが観察されたものの、TEM 観察から、結晶構造は NaCl 構造を維持していることが分かった。発表では、Al 添加 CrN を用いたメモリ素子の作製、並びにその抵抗スイッチング挙動についても議論する。

#### 【参考文献 References】

1. Shuang, Y.; Mori, S.; Yamamoto, T.; Hatayama, S.; Saito, Y.; Fons, P. J.; Song, Y.-H.; Hong, J.-P.; Ando, D.; Sutou, Y., Soret-Effect Induced Phase-Change in a Chromium Nitride Semiconductor Film. *ACS Nano* **2024**, *18* (32), 21135-21143.

# Mist CVD法における窒化銅成長にガス種が与える影響

## Impact of Gas Species in Cu<sub>3</sub>N Growth by Mist CVD

工学院大学<sup>1</sup>, 東北大学 金属材料研究所<sup>2</sup>, <sup>○</sup>(M1)涌井 皇輝<sup>1</sup>, 杉田 直樹<sup>1</sup>, 大村 和世<sup>2</sup>, 月岡 知里<sup>1</sup>,  
永井 裕己<sup>1</sup>, 尾沼 猛儀<sup>1</sup>, 本田 徹<sup>1</sup>, 山口 智広<sup>1</sup>

Kogakuin Univ.<sup>1</sup>, Institute for Materials Research, Tohoku Univ.<sup>2</sup>, K. Wakui<sup>1</sup>, N. Sugita<sup>1</sup>, K. Omura<sup>2</sup>,

C. Tsukioka<sup>1</sup>, H. Nagai<sup>1</sup>, T. Onuma<sup>1</sup>, T. Honda<sup>1</sup> and T. Yamaguchi<sup>1</sup>

E-mail: cm25091@ns.kogakuin.ac.jp

### [はじめに]

窒化銅 (Cu<sub>3</sub>N), や酸化銅 (Cu<sub>2</sub>O, CuO) は, 地球上に豊富に存在する材料で構成される無毒な半導体材料である. その中でも Cu<sub>3</sub>N は約 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<sup>[1]</sup>. また, Cu<sub>2</sub>O, や CuO は p 型伝導を示す酸化物半導体で, 太陽電池や光触媒材料としての応用が期待される<sup>[2]</sup>. Cu<sub>2</sub>O, CuO はミスト化学気相成長 (Mist Chemical Vapor Deposition: Mist CVD) 法による成膜が報告されている<sup>[3]</sup>. また, 当研究室では Mist CVD 法により窒化物である Cu<sub>3</sub>N の成膜に成功している<sup>[4]</sup>. 原料溶液に用いる NH<sub>3</sub>(aq.) 中には, 水が多く存在している一方で, 成膜された Cu<sub>3</sub>N には酸化銅の混入が確認されていない. 本研究では Mist CVD 法による窒化銅の成長機構を理解するためガス種を変え実験を行った.

### [実験]

Cold Wall 方式の Mist CVD 装置を用いて, 原料溶液は 100 mL とし Cu(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> を 0.05 mol/L になるように濃度 28% の NH<sub>3</sub>(aq.) を用いて溶液を調製した. 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. キャリアガス, 希釈ガスはそれぞれ 3.0 L/min., 0.3 L/min. とした. ガスには N<sub>2</sub> ガス, Ar ガス, O<sub>2</sub> ガスを用いた. 成長温度は 300°C とし, 成長時間は 60 min. とした. 試料の評価には X 線回折 (XRD) 法による結晶構造解析を  $\theta$ -2 $\theta$  測定, 2 $\theta$  測定, また X 線光電子分光 (XPS) 法による化学状態分析を行った.

### [結果]

Fig. 1 に XRD  $\theta$ -2 $\theta$  測定結果を示す. N<sub>2</sub> ガス, Ar ガスを用いた試料は, とともに c 軸配向した Cu<sub>3</sub>N のピークが確認された. 一方で O<sub>2</sub> ガスを用いた試料では c 軸配向した CuO のピークが確認された. N<sub>2</sub> ガスを用いた試料と O<sub>2</sub> ガスを用いた試料の Cu 2p 軌道の XPS 測定結果を Fig. 2 に示す. 測定結果から N<sub>2</sub> ガスを用いた試料からは 1 価の Cu が強く検出され, O<sub>2</sub> ガスを用いた試料からは 2 価の Cu が強く検出された. N 1s 軌道の XPS 測定結果を Fig. 3 に示す. 測定結果から N<sub>2</sub> ガスを用いることで強い Cu-N の結合が確認されたが O<sub>2</sub> ガスでは Cu-N の結合は確認されなかった.

XRD と XPS による測定結果から O<sub>2</sub> ガスを用いると CuO が成長した. 一方で, N<sub>2</sub> ガスや Ar ガスを用いると Cu<sub>3</sub>N が成長した. このことから, Mist CVD 法による Cu<sub>3</sub>N 成長には酸化を引き起こす O<sub>2</sub> ガス以外の N<sub>2</sub> や Ar のような不活性ガスの使用が重要であることが分かった. また, Ar ガスでも N<sub>2</sub> ガス同様に Cu<sub>3</sub>N

が成長したことから窒化源は N<sub>2</sub> ガスではなく NH<sub>3</sub>(aq.) であることが示された.

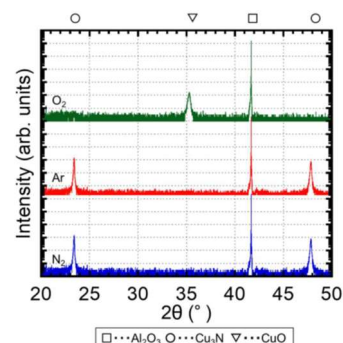


Fig. 1. XRD patterns of samples grown under different gas (N<sub>2</sub>, Ar and O<sub>2</sub>).

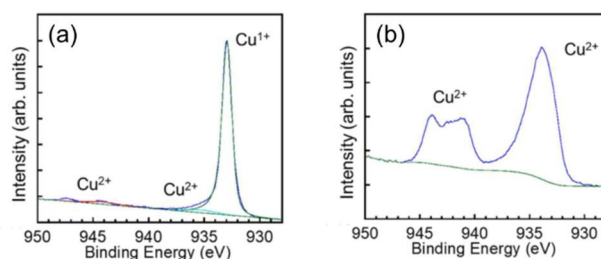


Fig. 2. XPS Cu 2p narrow scan spectra of samples grown under different gases of (a): N<sub>2</sub> and (b): O<sub>2</sub>.

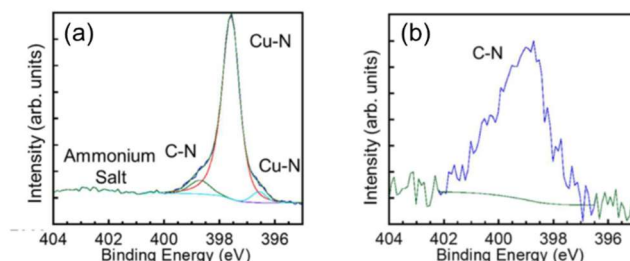


Fig. 3. XPS N 1s narrow scan spectra of samples grown under different gases of (a): N<sub>2</sub> and (b): O<sub>2</sub>.

### 謝辞

この研究は, 東北大学金属材料研究所新素材共同研究開発センター (課題番号: 202312-CRKEQ-0034) の大学間共同研究プログラムにより実施された.

### 参考文献

- [1] K. Matsuzaki *et al.*, Adv. Mater. **30**, 1801968 (2018).
- [2] 黒柳卓, 軽金属 **37**, 89 (1987).
- [3] T. Kawaharamura, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 05FF08 (2014).
- [4] T. Yamaguchi *et al.*, Appl. Phys. Express **13**, 075505 (2020).

# EDA 添加溶液による Mist CVD 法 $\text{Cu}_3\text{N}$ 成長の温度依存性

## Temperature Dependence of $\text{Cu}_3\text{N}$ Growth using EDA by Mist CVD

工学院大学<sup>1</sup>, 東北大学 金属材料研究所<sup>2</sup>, °(M2)月岡 知里<sup>1</sup>, 大村 和世<sup>2</sup>, 成田 一生<sup>2</sup>,

永井 裕己<sup>1</sup>, 尾沼 猛儀<sup>1</sup>, 本田 徹<sup>1</sup>, 山口 智広<sup>1</sup>

Kogakuin Univ.<sup>1</sup>, Institute for Materials Research, Tohoku Univ.<sup>2</sup>, °(M2) C. Tsukioka<sup>1</sup>,

K. Omura<sup>2</sup>, I. Narita<sup>2</sup>, H. Nagai<sup>1</sup>, T. Onuma<sup>1</sup>, T. Honda<sup>1</sup> and T. Yamaguchi<sup>1</sup>

E-mail: cm24031@ns.kogakuin.ac.jp

### [はじめに]

窒化銅 ( $\text{Cu}_3\text{N}$ ) 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<sup>[1]</sup>。本研究室では、ミスト化学気相成長 (Mist Chemical Vapor Deposition: Mist CVD) 法を用いた  $\text{Cu}_3\text{N}$  成長に成功している<sup>[2]</sup>。原料溶液に  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  と  $\text{NH}_3(\text{aq.})$  を使用した場合、成長温度 250~400°C で  $\text{Cu}_3\text{N}$  の成膜が確認され、500°C では金属 Cu への分解が生じることを確認している<sup>[2]</sup>。さらに、原料溶液に銅と安定な錯体を形成するエチレンジアミン (EDA) を添加し 300°C で成長することで、 $\text{Cu}_3\text{N}$  の膜厚増加を確認している<sup>[3]</sup>。一方で、EDA を添加すると  $\text{Cu}_3\text{N}$  膜中に酸素が混入しやすくなるという現象も確認している。本研究では、EDA 添加溶液を用いた  $\text{Cu}_3\text{N}$  成長の温度依存性を調べた。

### [実験]

Cold-wall 型 Mist CVD 装置を用いて、(0001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  基板上への  $\text{Cu}_3\text{N}$  成長を行った。原料溶液は 100 mL とし、 $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ,  $\text{NH}_3(\text{aq.})$ , EDA を用い、0.150 mol/L の  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  に対して、3 倍量の EDA を加えて調製した。この溶液を 2.4 MHz の超音波振動によりミスト化し、 $\text{N}_2$  キャリアガス (3.0 L/min.) および  $\text{N}_2$  希釈ガス (0.3 L/min.) により基板へ輸送した。成長温度は 300, 350, 400°C とし、60 min. の成長を行った。成膜後の試料は、X 線回折 (XRD) による結晶構造解析、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) による元素分析、X 線光電子分光法 (XPS) による化学状態分析を行った。

### [結果]

Fig. 1 に、各成長温度で製膜したサンプルの

XRD  $\theta$ -2 $\theta$  測定結果を示す。300°C および 350°C では、100 配向の単相  $\text{Cu}_3\text{N}$  が得られた。一方、400°C では  $\text{Cu}_3\text{N}$  のピークは消失し、金属 Cu の 111 回折ピークが観測された。これは、 $\text{Cu}_3\text{N}$  が熱分解して、残った Cu が結晶化して成膜したと考えられる。300°C および 350°C で製膜したサンプルの EPMA 結果では、温度上昇により O の含有量が減少し、Cu および N の含有率が増加して  $\text{Cu}_3\text{N}$  の組成に近づくことを確認した。XPS の O 1s スペクトルからも、成長温度の上昇で  $\text{O}^{2-}$  成分のピーク強度が減少し、酸素混入が抑制された。以上より、EDA を添加した原料溶液を用いた場合、成長温度が結晶構造および Cu と N の組成に大きく影響を及ぼすということが明らかとなった。

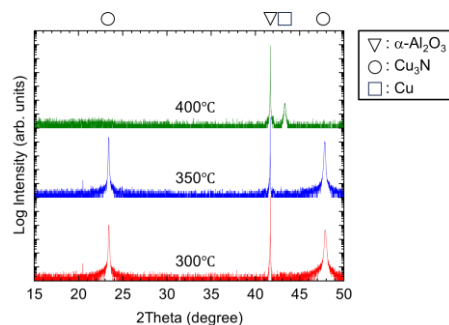


Fig. 1 XRD  $\theta$ -2 $\theta$  patterns for samples grown at different growth temperatures.

### [謝辞]

この研究は、東北大学金属材料研究所新素材共同研究開発センター（課題番号：202312-CRKEQ-0034）の大学間共同研究プログラムにより実施された。

### [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).
- [3] 吉田 将吾他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集 20p-B101-1 (2023).



## スパッタ成膜した Y 添加 AlN 薄膜の結晶性評価

### Characterization of the Crystallinity of Y-doped AlN Sputtered Thin Films

京都工芸繊維大学, °(M2) 篠田 恭佑, (M1) 竹村 翔悟, 蓮池 紀幸, 西尾 弘司

Kyoto Institute of Technology, °Kyosuke Shinoda, Shogo Takemura, Noriyuki Hasuike, Koji Nishio

E-mail: m4621018@edu.kit.ac.jp

【背景】 Sc を添加した AlN は強誘電体材料として期待されており、Sc 添加量に伴ってその特性が顕著に向上することが報告されている[1]。本研究では Sc と同族元素であり、強誘電性の発現が理論予測[2]されている Y に着目し、Y 添加が AlN の結晶性および誘電特性に与える影響について評価を行った。

【実験】 Y 添加 AlN 薄膜は Ar/N<sub>2</sub>混合ガスを用いた反応性 RF スパッタ法により、Si(001)基板上に基板温度 300°C、Ar/N<sub>2</sub>混合ガス流量比 8:2 で成膜した。Y 添加は Al ターゲット上に Y チップを配置することで行った。Y 添加量はエネルギー分散型 X 線分析法 (EDX) により測定を行い、結晶性は X 線回折法 (XRD) により評価した。

【結果と考察】作製した試料の XRD パターンを Fig.1 に示す。Y 非添加の試料では弱い AlN(10-10), (10-11), (10-12)回折ピークに加え、強い AlN(0002)回折ピークが観測されたことから、優先的に c 軸に配向していることが確認された。さらに、Y を添加した試料では全ての試料で不純物析出相は観測されなかった。[Y]=0.8 %, 1.5 % の試料では Y 添加量の増大に伴って AlN(0002)回折ピークが低角度側にシフトし半値幅が増大した。これは、Y がウルツ鉱型 AlN 格子中に取り込まれることで、格子定数が変化し格子周期性が乱れることを示唆している。一方、[Y]=3.3 % の試料では明瞭な AlN 回折ピークが観測されなかったことから、結晶性の大幅な低下が示唆される。当日は、成膜条件を変化させた試料の結晶性と電気的特性の相関関係についても議論する予定である。

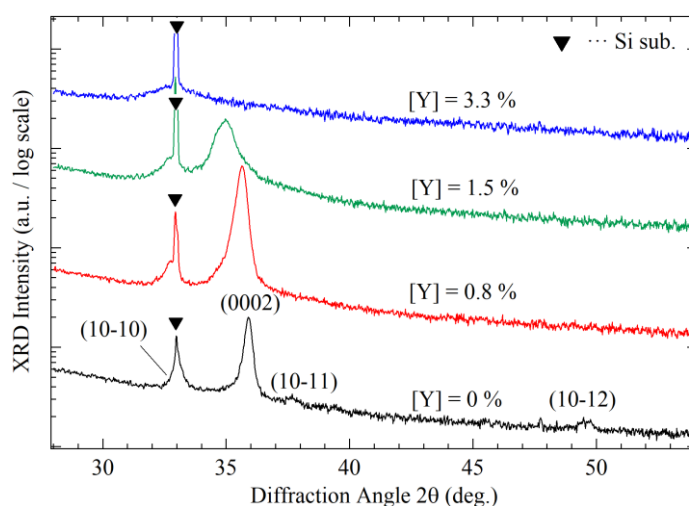


Fig.1 XRD patterns of Y-doped AlN films deposited on Si(001) substrate.

[1] Ping Wang *et al.*, Appl. Phys. Lett. **118**, 223504 (2021)

[2] Ding Wang *et al.*, Appl. Phys. Lett. **123**, 033504 (2023)

6 Thin Films and Surfaces | Oral presentation : 6.4 Thin films and New materials

## **[9a-N107-1~11] 6.4 Thin films and New materials**

[9a-N107-1]

Study of the substrate dependence of the structural differences in Cr-Al thin films and their application to the force sensors

○Natsumi Aoki<sup>1</sup>, Masaya Tsuno<sup>1</sup>, Myo Than Htay Yamamoto<sup>2</sup>, Yoshio Hashimoto<sup>2</sup> (1.KOA Co., Ltd., 2.Shinshu Univ.)

---

[9a-N107-2]

Characterization of porous Al films deposited under atmosphere by vacuum evaporation method

○(M1)Hiroki Shibata<sup>1</sup>, Midori Kawamura<sup>1</sup>, Takayuki Kiba<sup>1</sup> (1.Kitami Inst.of Tech.)

---

[9a-N107-3]

Thermoelectric property of Cu<sub>2</sub>Se thin films doped with FeSi<sub>2</sub> at room temperature

○Masahiro Goto<sup>1</sup>, Michiko Sasaki<sup>1</sup>, Taku Moronaga<sup>1</sup>, Toru Hara<sup>1</sup>, Yibin Xu<sup>1</sup> (1.NIMS)

---

[9a-N107-4]

Epitaxial growth of single-phase AgCrSe<sub>2</sub> thin films by controlling Ag/Cr composition ratio using pulsed-laser deposition

○Junichi Shiogai<sup>1,2</sup>, Yusuke Tajima<sup>1</sup>, Kenshin Inamura<sup>1</sup>, Seibun Masaki<sup>1</sup>, Takumi Yamazaki<sup>3</sup>, Takeshi Seki<sup>3,4</sup>, Kazutaka Kudo<sup>1,2</sup>, Jobu Matsuno<sup>1,2</sup> (1.Univ. of Osaka, 2.OTRI-Spin, Univ. of Osaka, 3.IMR, Tohoku Univ., 4.CSIS, Tohoku Univ.)

---

[9a-N107-5]

Synthesis of YTe<sub>3</sub> Thin Films by In-Situ Heating of Y/Te Multilayer Precursor

○Shiki Kimura<sup>1</sup>, Masamichi Negishi<sup>1</sup>, Hideyuki Kawasoko<sup>2</sup>, Tomoteru Fukumura<sup>1,3</sup> (1.Tohoku Univ., 2.Tokyo Metropolitan Univ., 3.AIMR Tohoku Univ.)

---

[9a-N107-6]

Sputtering growth and characterization of kagome-lattice alloy CoSn thin films

○(M1)Tomoya Ikawa<sup>1</sup>, Kohei Fujiwara<sup>1</sup> (1.Rikkyo Univ.)

---

[9a-N107-7]

[Invited Talk] Formation of GeO<sub>2</sub> layer using atomic layer deposition and GeSn surface passivation

○Yoshiki Kato<sup>1</sup>, Mitsuo Sakashita<sup>1</sup>, Masashi Kurosawa<sup>1</sup>, Osamu Nakatsuka<sup>1,2</sup>, Shigehisa Shibayama<sup>1</sup> (1.Grad.Sch.Eng.,Nagoya Univ., 2.IMaSS,Nagoya Univ.)

---

[9a-N107-8]

Synthesis of stoichiometric SrLiH<sub>3</sub> epitaxial thin films

○(M1)Yuma Ishibashi<sup>1</sup>, Erika Fukushi<sup>1</sup>, Takuya Majima<sup>2</sup>, Takayuki Harada<sup>3</sup>, Hiroyuki Oguchi<sup>1</sup> (1.Shibaura Tech., 2.Kyoto Univ., 3.NIMS)

---

[9a-N107-9]

Hydride Ion Conduction in BaH<sub>2</sub> Epitaxial Films Grown Under Different Conditions

○Nozomi Tada<sup>1</sup>, Kasugai Wakana<sup>1</sup>, Fukushi Erika<sup>1</sup>, Harada Takayuki<sup>2</sup>, Oguchi Hiroyuki<sup>1</sup>  
(1.Shibaura Tech, 2.NIMS)

---

[9a-N107-10]

Growth of SrH<sub>2</sub> epitaxial thin film using H-radical reactive infrared laser deposition

○Kouki Kawahara<sup>1</sup>, Takayuki Harada<sup>2</sup>, Hiroyuki Oguchi<sup>1</sup> (1.Shibaura Tech., 2.NIMS)

---

[9a-N107-11]

Surface Catalyst Layer of Otto-Type Plasmon Sensor for Hydrogen Gas Detection

○Haruki Yamane<sup>1</sup>, Hisato Shibata<sup>1</sup>, Takuya Ishida<sup>2</sup>, Tetsu Tatsuma<sup>2</sup> (1.Akita Ind. Tech., 2.Univ. Tokyo)

---

# 基板による Cr-Al 薄膜の構造差異と荷重センサへの応用

## Study of the substrate dependence of the structural differences in Cr-Al thin films and their application to the force sensors

KOA 株式会社<sup>1</sup>, 信州大学工学部<sup>2</sup> ○青木 菜摘<sup>1</sup>, 津野 将弥<sup>1</sup>, 山本 明旦定<sup>2</sup>, 橋本 佳男<sup>2</sup>

KOA Co., Ltd.<sup>1</sup>, Shinshu Univ.<sup>2</sup>, °Natsumi Aoki<sup>1</sup>, Masaya Tsuno<sup>1</sup>, Myo Than Htay Yamamoto<sup>2</sup>,

Yoshio Hashimoto<sup>2</sup>

E-mail: na-aoki@koaglobal.com

【緒言】荷重測定等に使用される汎用的なロードセルは、起歪体となる筐体にひずみゲージが配置されるため、高荷重用途になるほど大型化が必須となる。そこで我々は、電子部品の基板として一般的に用いられるセラミック基板および、ひずみに対して高感度な Cr 系薄膜<sup>1)</sup>を用いることで、小型かつ幅広い荷重範囲の測定が可能な荷重センサ素子を開発した (Fig. 1)。この素子は、垂直荷重に伴う膜の一軸圧縮によって電気抵抗率が変化する現象を利用している。本研究では Cr-Al 合金に注目し、Cr-Al 膜の特性制御に向けて基板および膜厚による特性差異を調査した結果、抵抗温度特性 (Fig. 2) やゲージ率に差異が生じることが明らかとなった。今回、膜特性の制御およびプロセスの確立を目的とし、諸特性と膜構造との関係を詳細に調査したため報告する。

【実験方法】96%アルミナ基板 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) および 3Y ジルコニア基板 (YSZ) に対し、直流マグネトロンスパッタリング装置を用い、Cr-Al 膜厚が 15nm, 30nm, 60nm, 110nm となるように室温にてそれぞれ成膜し、熱処理を施した。それらの膜に対して、抵抗温度特性、ゲージ率、機械特性および結晶状態等の評価を実施した。

【結果と考察】Fig.2 に示すように、抵抗温度特性には基板および膜厚依存性がみられた。また、アルミナ基板を使用すると、ジルコニア基板を使用した場合の約 1.7 倍のゲージ率が得られ、膜厚増加に伴いゲージ率は高くなる結果となった。これは、基板によって膜の結晶状態が異なることに起因すると考えられる。当日は、詳細な評価結果と併せて諸特性との関係性を議論する。

【参考文献】E. Niwa, and Y. Sasaki, IEEJ Trans. SM, 134, 385 (2014) [in Japanese].

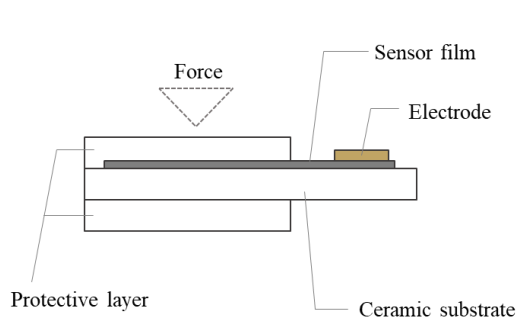


Fig. 1 Structure of the force sensor fabricated on ceramic substrates

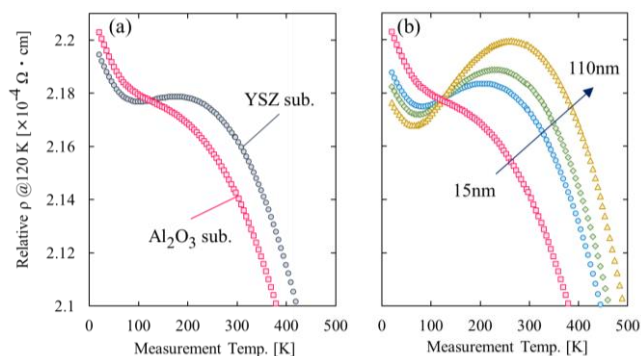


Fig. 2 Comparison of the temperature-dependent relative resistivity of the samples: (a) fabricated on different substrate materials with the sensor film thickness of 15 nm and (b) with various sensor film thickness on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate.



# 真空蒸着法により窒素雰囲気下で成膜したポーラス Al 膜の評価

## Characterization of porous Al films deposited under nitrogen atmosphere

### by vacuum evaporation method

北見工大<sup>○</sup>(M1) 柴田 博紀, 川村 みどり, 木場 隆之

Kitami Inst. Tech. <sup>○</sup>Hiroki Shibata, Midori Kawamura, Takayuki Kiba

E-mail: m3255400076@std.kitami-it.ac.jp

【緒言】ナノポーラス金属膜は微細な多孔質構造により、広帯域での光吸収特性を活かした様々な用途が見出されている。本研究では以前真空蒸着法によるアルゴン雰囲気下でのポーラス Ag, Au 膜について報告している。<sup>[1]</sup>本研究では窒素雰囲気下での真空蒸着法によりポーラス Al 膜を作製し、その構造と光学特性を調査した。

【実験方法】抵抗加熱式真空蒸着装置を用いて、 $2.2 \times 10^{-4}$  Pa まで排気した後、窒素ガスを導入し、20, 40, 60 Pa の一定圧力下において、堆積量一定 (3  $\mu\text{mol}$ ) になるよう調整し、ガラス及びシリコン基板上に成膜した。その後、相対全光線反射率、透過率を分光光度計により測定し、吸収スペクトルを算出した。また電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて試料の表面と断面を観察し、断面像から平均膜厚を算出した。

【結果と考察】各試料の膜の外観を Fig. 1 に示す。各膜は表と裏どちらから見ても黒色を呈しており、緻密層は生成していなかった。20, 40 Pa では中心部と端部で濃淡の違いが見られた。また各ガス圧力での膜の中心部の吸収及び透過スペクトルを Fig. 2 に示す。どの圧力下でも高吸収な膜が得られることがわかった。20 Pa で成膜した、膜の中心部 (a) と端部 (b) の表面 SEM 像を Fig. 3 に示す。中心部では微粒子の凝集体が多く見られたが、端部では凝集体が少なく見られた。一方、断面 SEM 像からは中心部と端部で膜厚がほとんど同じだったため、濃淡の差は凝集体の間隔によるものだと考えられる。

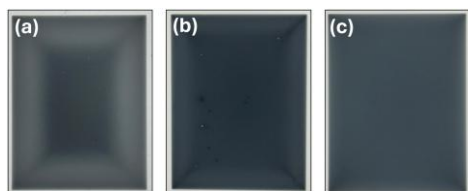


Fig.1 Appearance of films deposited at 20 Pa (a), 40 Pa (b), and 60 Pa (c)

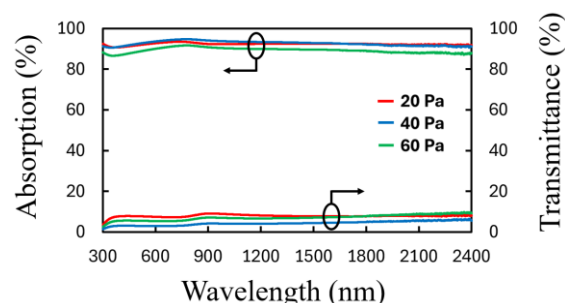


Fig.2 Absorption and transmittance spectra of films

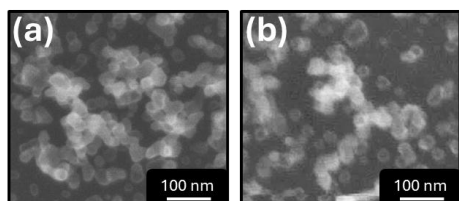


Fig.3 SEM images of the center (a) and the edge (b) of the films deposited 20 Pa

[1] 高田一翔ら, 「異なる圧力で蒸着したポーラス Au 膜の特性評価」, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 (2023)

室温における FeSi<sub>2</sub> 添加 Cu<sub>2</sub>Se 薄膜の熱電特性

Thermoelectric property of Cu<sub>2</sub>Se thin films doped with FeSi<sub>2</sub> at room temperature

物・材機構 °後藤 真宏、佐々木 道子、諸永 拓、原 徹、徐 一斌

NIMS, °Masahiro Goto, Michiko Sasaki, Taku Moronaga, Toru Hara and Yibin Xu

E-mail: goto.masahiro@nims.go.jp

【はじめに】熱電材料は、廃熱を電気エネルギーに変換することで、カーボンニュートラル実現への有望な手法の一つである。特に室温近傍における当該材料は、IoT および人体用センサーの自立電源としての利用が望まれている。そのためには、無次元性能指数(*zT*)の更なる向上が必要で、特に *p* 型熱電材料の高性能化が重要とされている。この *zT* 向上には、トレードオフ関係にある熱伝導率の低減、および電力因子の増大を同時に成し遂げる必要があり、そのためには新規ナノ構造材料が必要となる。Cu<sub>2</sub>Se は、面心立方格子内の Cu イオンの移動が促進され、熱伝導率を効果的に抑制することで、300 K で *zT* =0.4 が得られている熱電材料である。本研究は、Cu<sub>2</sub>Se に FeSi<sub>2</sub> をドーブした新規材料の熱電特性を報告する。

【実験・結果】スパッタターゲット (Cu<sub>2</sub>Se、2 インチΦ) を用いて、RF 電力 (それぞれ、60W~120W) 印加、スパッタガス (Ar:0.4Pa)、スパッタ-ターゲット間距離 (55mm)、室温および 773K にて石英基板上に作製した。シャッター下面に 3mm 厚の FeSi<sub>2</sub> 膜を作製し、その一部 (面積 5%) をターゲットに被せることで微量ドーブを行った。サンプルは、Netzsch SBA 458 Nemesis および ai-Phase type-1u にて熱電特性を、SEM (図 1)、STEM、EDX、電子線回折、XRD により構造評価した。その結果、複数の Cu<sub>x</sub>Se 結晶相と均一に分散した Si と Fe の酸化物相を有し、さらに、表面に CuO と Cu<sub>2</sub>O の結晶が

存在する新規の熱電材料が見出された。当該材料は、298 K で *zT* =0.69 という良好な熱電特性が得られた (図 2)。詳細については当日議論する。

【謝辞】本研究は、JST、CREST、JPMJCR21O2、および、JPMJCR16Q5、一部は、科研費基盤 C、24K07349 、25K08337 の支援を受けたものである。

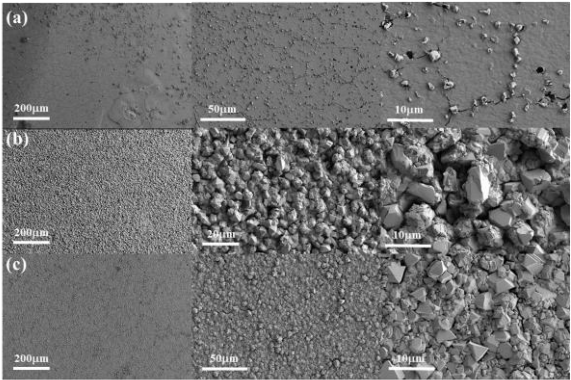


図 1 コンビナトリアルスパッタで作製された FeSi<sub>2</sub> ドープ Cu<sub>2</sub>Se 膜の SEM イメージ (a) 60W, 298K, (b)60W, 773K, (c)120W, 773K

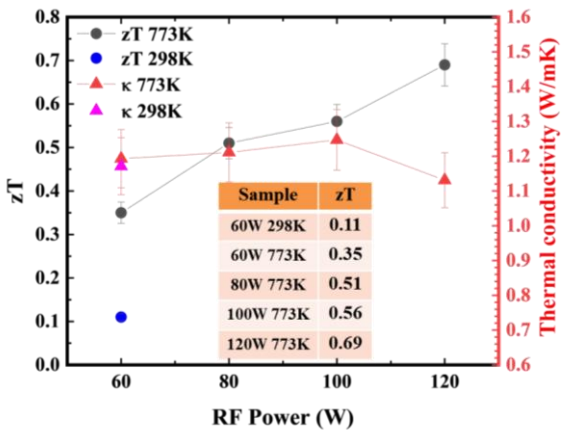


図 2 FeSi<sub>2</sub> ドープ Cu<sub>2</sub>Se 膜の熱電特性

# パルスレーザー堆積法を用いた Ag/Cr 比制御による 単相 AgCrSe<sub>2</sub> 薄膜のエピタキシャル成長

## Epitaxial growth of single-phase AgCrSe<sub>2</sub> thin films

by controlling Ag/Cr composition ratio using pulsed-laser deposition

阪大理<sup>1</sup>, 阪大 OTRI スピン<sup>2</sup>, 東北大金研<sup>3</sup>, 東北大 CSIS<sup>4</sup> °塩貝 純一<sup>1,2</sup>, 田島 悠輔<sup>1</sup>,

稲村 健臣<sup>1</sup>, 眞崎 世間<sup>1</sup>, 山崎 匠<sup>3</sup>, 関 剛斎<sup>3,4</sup>, 工藤 一貴<sup>1,2</sup>, 松野 丈夫<sup>1,2</sup>

Dept. of Phys., Univ. of Osaka<sup>1</sup>, OTRI-Spin, Univ. of Osaka<sup>2</sup>, IMR, Tohoku Univ.<sup>3</sup>, CSIS, Tohoku Univ.<sup>4</sup>

°J. Shiogai<sup>1,2</sup>, Y. Tajima<sup>1</sup>, K. Inamura<sup>1</sup>, S. Masaki<sup>1</sup>, T. Yamazaki<sup>3</sup>, T. Seki<sup>3,4</sup>, K. Kudo<sup>1,2</sup>, J. Matsuno<sup>1,2</sup>

E-mail: junichi.shiogai.sci@osaka-u.ac.jp

AgCrSe<sub>2</sub> (Fig. 1(a) :  $R\bar{3}m$ ) は、稜共有の CrSe<sub>6</sub> 八面体ネットワークと Ag 原子層が交互に積層した結晶構造を有し、ネール温度  $T_N \sim 40$  K の磁性半導体である。反転中心が無いことに由来して強いスピン軌道相互作用を示し、そのスピントロニクス機能が注目されている[1]。また、高温相 ( $T > 475^\circ\text{C}$  :  $R\bar{3}m$ ) は、Ag サイトが無秩序化することで超イオン伝導と超低熱伝導率を示すことから、熱電材料として有望でもある[2]。薄膜化によって本物質特有の界面物性発現が期待されるが、これまでの薄膜研究は分子線エピタキシー法による一報にとどまっており、Ag の高い蒸気圧のため組成制御の困難さが指摘されている[3]。本研究では、パルスレーザー堆積法 (PLD) を用いて、ターゲット原料の組成制御を行うことで単相 AgCrSe<sub>2</sub> 薄膜のエピタキシャル成長を観測した[4]。

基板には CrSe<sub>6</sub> 八面体ネットワークと格子整合する YSZ(111)面を用いた[5]。PLD ターゲットは、固相反応法で作製した単相の AgCrSe<sub>2</sub> 粉末 (化学量論比ターゲット) 及び、AgCrSe<sub>2</sub> と Ag<sub>2</sub>Se をモル比 2:1 で混合した粉末 (Ag-rich ターゲット) を圧粉して作製した。基板温度  $450^\circ\text{C}$  において、化学量論比ターゲット及び Ag-rich ターゲットで堆積した薄膜試料の x 線回折 (XRD) パターンを Fig. 1(b)に示す。化学量論比ターゲットでは  $c$  軸配向の AgCrSe<sub>2</sub> と共に、Ag 欠損相である Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> が観測された。一方、Ag-rich ターゲットを用いると、Ag 欠損が抑制され、単相の AgCrSe<sub>2</sub> が得られた。面内回転 XRD 及び走査型透過電子顕微鏡を用いた構造解析から、単相 AgCrSe<sub>2</sub> 薄膜には分

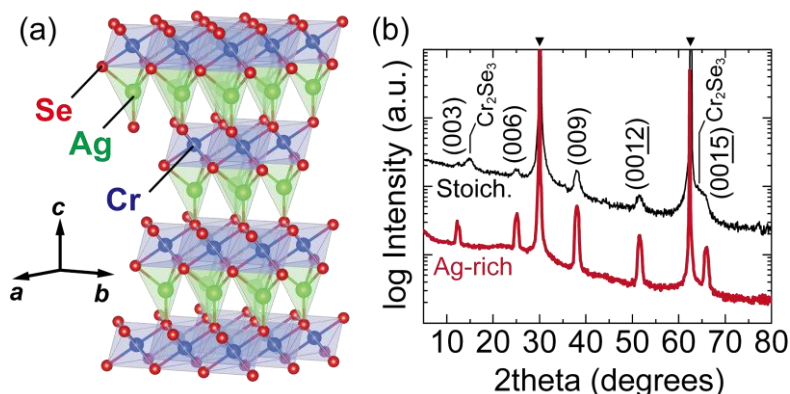


Fig. 1: (a) Crystal structure of AgCrSe<sub>2</sub> ( $R\bar{3}m$ ) (b) Out-of-plane x-ray diffraction patterns for thin films grown using stoichiometric (black) and Ag-rich (red) targets. Triangles indicate peaks from YSZ substrate.

極ドメインと回転ドメインが存在することが分かった。講演では、詳細な構造解析や物性評価についても議論する。

**Reference** [1] G. R. Siemann *et al.*, npj Quantum Mater. **8**, 61 (2023). [2] B. Li *et al.*, Nature Mater. **17**, 226 (2018). [3] Y. Nanao *et al.*, J. Appl. Phys. **135**, 045303 (2024). [4] Y. Tajima *et al.*, APL Mater. **13**, 061117 (2025). [5] Y. Tajima *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **64**, 065502 (2025).

# Y/Te 多層膜前駆体のその場熱処理による YTe<sub>3</sub> 薄膜の合成

## Synthesis of YTe<sub>3</sub> Thin Films by In-Situ Heating of Y/Te Multilayer Precursor

東北大理<sup>1</sup>, 都立大理<sup>2</sup>, 東北大 AIMR<sup>3</sup>

<sup>○</sup>(M1)木村 史希<sup>1</sup>, 根岸 真通<sup>1</sup>, 河底 秀幸<sup>2</sup>, 福村 知昭<sup>1,3</sup>

Tohoku Univ.<sup>1</sup>, Tokyo Metropolitan Univ.<sup>2</sup>

<sup>○</sup>Shiki Kimura<sup>1</sup>, Masamichi Negishi<sup>1</sup>, Hideyuki Kawasoko<sup>2</sup>, Tomoteru Fukumura<sup>1</sup>

E-mail: kimura.shiki.s5@dc.tohoku.ac.jp

【序論】RTe<sub>3</sub> (R = 希土類) は、電気伝導を担う Te 正方格子 2 層と RTe ブロック層が交互に積層している層状物質であり (Fig. 1)、バルク単結晶では電荷密度波の発生が観測されている[1]。一方、薄膜成長については、Te の高い蒸気圧が薄膜の高温成長の障害となり、低結晶性の GdTe<sub>3</sub> 薄膜[2] など少数の報告しかない。我々のグループでは、多層膜固相エピタキシーによる高温成長を用いて、高い結晶性をもつ薄膜成長を実現してきた[3]。本研究では、この手法を用いて YTe<sub>3</sub> 薄膜の合成を試みた。

【実験】RF マグネトロンスパッタリング法を用いて、酸化物・フッ化物・窒化物・アンチモン化物の単結晶基板もしくはバッファ層上に、前駆体[Te/Y]<sub>10</sub> 多層膜と表面保護層 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜を Ar 雰囲気下で室温堆積した。多層膜を 400 °C でその場加熱した後、急冷して YTe<sub>3</sub> 薄膜を成長した。X 線回折で結晶性を評価し、走査電子顕微鏡で薄膜表面を観察し、van der Pauw 法によって電気特性を測定した。

【結果と考察】MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(100)、GdScO<sub>3</sub>(110)、CaF<sub>2</sub>(111)単結晶基板上に作製した YTe<sub>3</sub> 薄膜は単相で(010)配向をもつが(Fig. 2(a))、面内配向はランダムであった。SEM 像観察から、YTe<sub>3</sub> 薄膜は基板を完全に被覆しておらず、基板によって被覆率が約 30–90%の範囲で大きく異なり(Fig. 2(b))、低被覆率の薄膜は電気伝導性を示さなかった。GdScO<sub>3</sub>(110)基板上の薄膜では、高い被覆率かつ結晶性のよい YTe<sub>3</sub> 薄膜が得られた。講演では、薄膜成長の結果に加えて、YTe<sub>3</sub> 薄膜の電気伝導性についても報告する。

### 【参考文献】

- [1] K. Yumigeta *et al.*, Adv. Sci. **8**, 2004762 (2021). [2] Z. Xu *et al.*, Chin. Phys. Lett. **38**, 077102 (2021). [3] R. Sei *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **7**, 24998–25001 (2015).

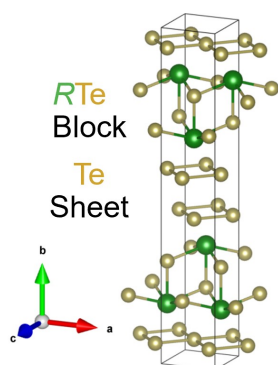


Fig. 1. Crystal structure of YTe<sub>3</sub>.

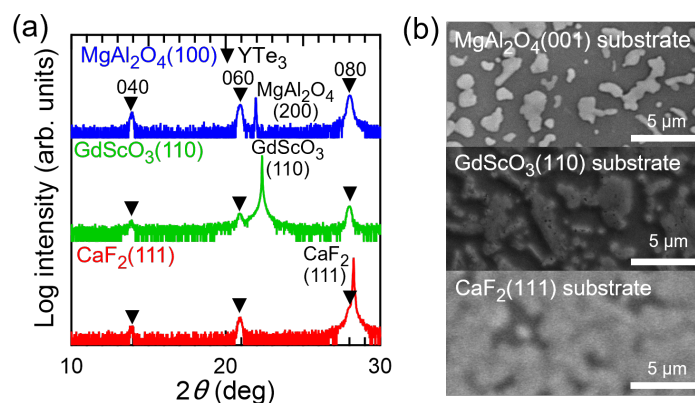


Fig. 2. (a) XRD patterns and (b) SEM images of YTe<sub>3</sub> films on different substrates.



# カゴメ格子合金 CoSn 薄膜のスパッタリング成長と物性評価

## Sputtering growth and characterization of kagome-lattice alloy CoSn thin films

立教大理 <sup>○</sup>(M1)井川 僚哉, 藤原 宏平

Dept. Chem., Rikkyo Univ., <sup>○</sup>Tomoya Ikawa and Kohei Fujiwara

E-mail: 25lb012a@rikkyo.ac.jp

遷移金属のカゴメ格子を有する物質においてトポロジカルな電子状態に起因して生じる物性が注目を集めている。一例として、金属間化合物強磁性体  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  では、巨大な異常ホール効果や優れた水の酸化触媒活性が報告されている [1,2]。Fig. 1(a)に示すように、CoSn も Co カゴメ格子を有し、 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  に関連する電子状態の存在がバルク単結晶試料の分光測定を通して明らかにされている [3]。CoSn 薄膜の作製については、Ru / Pt バッファ層の挿入による配向成長 [4] が報告されている。面内伝導測定などの様々な物性評価に向けては、導電性バッファ層を用いずに CoSn 薄膜を形成できると好ましい。本研究では、CoSn 薄膜のスパッタリング成長条件を調べ (成長温度、アニール温度、基板など)、単相かつ  $c$  軸配向した CoSn 薄膜の成長を確立することに成功した。

Co と Sn の同時供給により、スパッタリング法で  $\text{Co}_x\text{Sn}_{1-x}$  薄膜を作製した。6 回対称のカゴメ格子に整合しうる基板として、 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ ,  $\text{MgO}(111)$ ,  $\text{SrTiO}_3(111)$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$  を使用した。成長温度を RT–400 °C の範囲で変化させ CoSn 薄膜の生成に適した条件を探索した。また、作製した CoSn 薄膜にポストアニールを施し、結晶性の変化を評価した。薄膜の構造評価には X 線回折法を用い、組成評価にはエネルギー分散型 X 線分光法を用いた。CoSn 回折強度の成長温度およびアニール温度依存性を調べた結果、低温で成長させた後にアニールを行うことにより単相かつ  $c$  軸配向した CoSn 薄膜が得られることを見出した。Fig. 1(b)に、高い CoSn 0002 回折強度を示した  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  基板上試料の X 線回折パターンを示す。作製した CoSn 薄膜に対し、非対称配置  $\phi$  スキャン測定および逆空間マッピング測定を行い軸長や面内配向などを詳細に評価した。

[1] E. Liu *et al.*, *Nat. Phys.* **2018**, *14*, 1125, [2] G. Li *et al.* *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaaw9867, [3] M. Kang *et al.*, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 4004, [4] T. R. Thapaliya, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2021**, *119*, 201902.

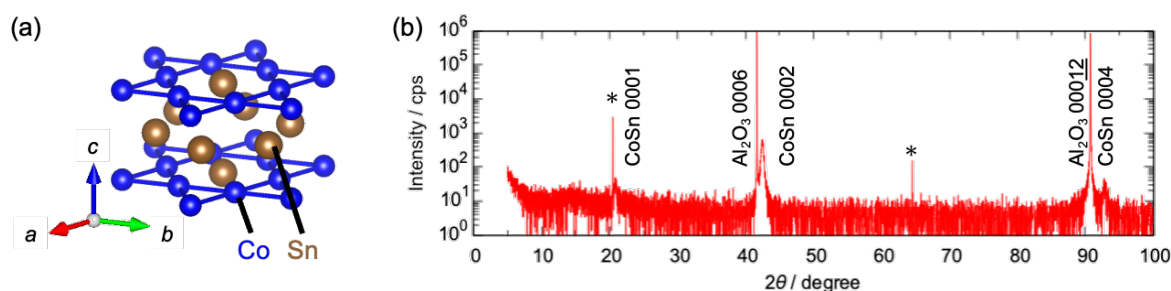


Fig. 1 (a) Crystal structure of CoSn. Co atoms form kagome-lattice in the  $a$ - $b$  plane. (b) Out-of-plane XRD pattern of a CoSn film grown on  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ . The asterisks indicate forbidden reflections of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

# 原子層堆積法による GeO<sub>2</sub> 層形成および GeSn の表面パッシベーション

## Formation of GeO<sub>2</sub> layer using atomic layer deposition and GeSn surface passivation

名大院工<sup>1</sup>, 名大未来研<sup>2</sup> <sup>○</sup>加藤 芳規<sup>1</sup>, 坂下 満男<sup>1</sup>, 黒澤 昌志<sup>1</sup>, 中塚 理<sup>1,2</sup>, 柴山 茂久<sup>1</sup>

Grad. Sch. Eng., Nagoya Univ.<sup>1</sup>, IMASS, Nagoya Univ.<sup>2</sup>, <sup>○</sup>Yoshiki Kato<sup>1</sup>, Mitsuo Sakashita<sup>1</sup>,

Masashi Kurosawa<sup>1</sup>, Osamu Nakatsuka<sup>1,2</sup>, and Shigehisa Shibayama<sup>1</sup>

E-mail: y-kato@nagoya-u.jp, s-shibayama@nagoya-u.jp

【研究背景】IV 族混晶半導体である GeSn は、Si 大規模集積回路上に集積可能な共鳴トンネルダイオード (RTD) や受発光素子への応用が期待されている。我々は直近で、結晶成長技術に着目し GeSn/GeSiSn ヘテロ接合を有する RTD の室温動作実証を報告した[1]。一方でこれらのデバイスの性能向上には表面リーク電流の抑制も重要であり、GeSn の表面パッシベーション技術の確立が必要不可欠である。表面パッシベーション技術において、界面準位密度 ( $D_{it}$ ) の低減 (化学パッシベーション) と半導体の表面ポテンシャル制御 (電界効果パッシベーション) の 2 点が重要である。我々は GeSn の表面パッシベーション絶縁膜として、Ge MOS 界面の低  $D_{it}$  が知られる GeO<sub>2</sub> に着目した[2]。混晶半導体材料においては熱酸化法ではなく堆積法による絶縁膜形成が望まれる。我々は堆積法の中でも、三次元構造に対して均一な絶縁膜形成が可能な原子層堆積 (ALD) 法での堆積に着目した。

本研究では、まずテトラエトキシゲルマニウム (TEOG) +O<sub>3</sub> を用いた ALD 法による GeO<sub>2</sub> 膜形成プロセスを構築した。加えて、先行研究において GeO<sub>2</sub>/Ge 界面の  $D_{it}$  低減および固定電荷密度の減少が報告されている後熱酸化 (POA) [3] が与える影響について調査した。その後、n 型 Ge 基板上に欠陥準位により p 型を示す undoped GeSn[4] を堆積した pn 接合ダイオードを作製し、パッシベーション効果を検証した。パッシベーション絶縁膜への GeO<sub>2</sub> 導入によって、逆方向電流の低減に成功した。

【実験方法】n 型 Ge(100) 基板を化学洗浄後、分子線エピタキシー法を用いて、堆積温度 150 °C で膜厚 200 nm の undoped GeSn (Sn 組成: 5.2%) 層および膜厚 2 nm の Si キャップ層を堆積した。その後、試料をメサ型に加工しデバイス化した。パッシベーション絶縁膜には ALD 法を用いて堆積温度 200 °C で膜厚 7 nm の GeO<sub>2</sub> 膜および膜厚 50 nm の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜を形成した。比較のため Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜のみの試料も作製し電流密度-電圧 ( $J$ - $V$ ) 特性評価を行った。同時に、GeO<sub>2</sub> 膜導入が絶縁膜/半導体界面におよぼす影響を調査するため、p 型 Ge(100) 基板上にも同条件で絶縁膜を堆積して MOS キャパシタを作製した。これらの MOS キャパシタの容量-電圧 ( $C$ - $V$ ) 特性評価を行った。一部の試料で後熱酸化温度 ( $T_{POA}$ ) 300–400 °C で 30 min の POA を施した。

【結果および議論】図 1 は ALD サイクル数に対する Ge 基板上に形成した GeO<sub>2</sub> 膜厚である。サイクル数に対して膜厚が線形に増加し、Growth per cycle (GPC) は 0.35 Å/cycle であった。既報告の GeO<sub>2</sub> ALD と同等の GPC を実現できることが分かった[5,6]。

図 2 に GeSn/n-Ge ダイオードの  $J$ - $V$  特性を示す。パッシベーション絶縁膜に ALD-GeO<sub>2</sub> 膜を導入し POA を施すことで、逆方向電流密度を低減できることが分かった。GeO<sub>2</sub> MOS キャパシタの  $C$ - $V$  特性評価から、GeO<sub>2</sub> 膜による化学パッシベーション、POA による電界効果パッシベーションが示唆された。この結果は、GeSn に対するパッシベーション絶縁膜としての ALD-GeO<sub>2</sub> 導入と後熱酸化が、GeSn 系 RTD や受発光素子等のデバイス性能向上に広く有用であることを示している。当日は、パッシベーション機構の詳細な考察についても発表する。

謝辞 本研究の一部は、JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム (JPMJSP2125)、JST さきがけ (JPMJPR21B6) および JST CREST (JPMJCR21C2) の支援を受けて実施された。

[1] 鳥本, 加藤 他, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 17p-K101-6 (2025). [2] C. H. Lee *et al.*, ECS Trans. **19**, 165 (2009). [3] S. Deng *et al.*, Appl. Phys. Lett. **99**, 052906 (2011). [4] H. Haesslein *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80**, 2626 (1998). [5] M. Perego *et al.*, Appl. Phys. Lett. **90**, 162115 (2007). [6] C. M. Yoon *et al.*, Chem. Mater. **30**, 830 (2018).

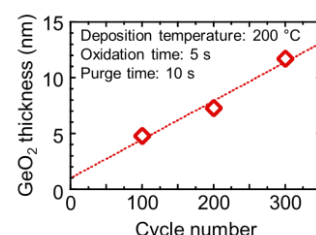


Figure 1 GeO<sub>2</sub> thickness as a function of ALD cycles at substrate temperature of 200 °C.

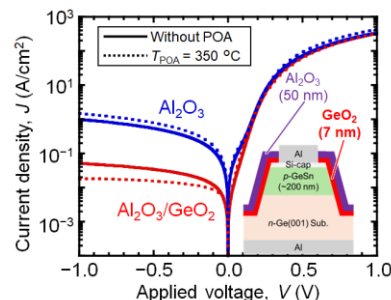


Figure 2  $J$ - $V$  characteristics of GeSn/n-Ge diodes passivated by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GeO<sub>2</sub>. The electrode diameter is 150  $\mu$ m.

## 量論組成 $\text{SrLiH}_3$ エピタキシャル薄膜の合成

### Synthesis of stoichiometric $\text{SrLiH}_3$ epitaxial thin films

芝浦工大理工<sup>1</sup>, 京大院工<sup>2</sup>, 物材機構<sup>3</sup>

○(M1) 石橋悠磨<sup>1</sup>, 福士英里香<sup>1</sup>, 間嶋拓也<sup>2</sup>, 原田尚之<sup>3</sup>, 大口裕之<sup>1</sup>

Shibaura Tech.<sup>1</sup>, Kyoto Univ.<sup>2</sup>, NIMS<sup>3</sup>

○Y. Ishibashi<sup>1</sup>, E. Fukushi<sup>1</sup>, T. Majima<sup>2</sup>, T. Harada<sup>3</sup>, H. Oguchi<sup>1</sup>

E-mail: ad21082@shibaura-it.ac.jp

【緒言】我々はヒドリド伝導材料として注目されるペロブスカイト水素化物  $\text{SrLiH}_3$  のエピタキシャル薄膜合成に成功している<sup>[1]</sup>。しかし最近になって、この薄膜の平均組成が量論比から大きくずれており Li が過剰に含まれていることが見つかった。また、成膜初期段階において、原料である  $\text{SrH}_2$  と  $\text{LiH}$  の 1:1 粉末混合ペレットから  $\text{LiH}$  が過剰供給されるため、基板直上では  $\text{LiH}$  相が成長していることが分かってきた<sup>[2]</sup>。本研究では、これらの問題を解決して量論組成  $\text{SrLiH}_3$  エピタキシャル薄膜を得るために、ターゲット組成および成膜開始時間の調整を行った。

【実験】薄膜堆積は、背圧  $1.0 \times 10^{-8}$  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、約 200 °C に加熱した  $\text{MgAl}_2\text{O}_4(100)$  単結晶基板上に行った。薄膜の組成を量論比に近づけるために、 $\text{LiH}$  粉末と  $\text{SrH}_2$  粉末を  $\text{LiH}:\text{SrH}_2 = 1:1.25, 1:1.5, 1:1.75$  で混合した 3 種類のペレットをターゲットとして使用した。また、成膜初期の  $\text{LiH}$  成長を抑制するために、ターゲット加熱から 10 分後から薄膜堆積を行うようにした。薄膜の化学組成は弾性反跳検出分析(ERDA)およびラザフォード後方散乱分析(RBS)にて評価した。

【結果】Fig.1 は  $\text{LiH}:\text{SrH}_2 = 1:1.25$  混合粉末ターゲットを用いて得られた薄膜の ERDA(上)および RBS(下)スペクトルである。これらのスペクトルに対してフィッティングを行った結果、この薄膜の組成が量論比に近い  $\text{SrLi}_{1.1}\text{H}_{2.8}$  であることが分かった。また、このフィッティングでは  $\text{LiH}$  層が存在しない解析モデルを使用しており、それによって実験データを精度よく再現できたことから、初期  $\text{LiH}$  層の成長が回避されたことも確かめられた。 $\text{LiH}:\text{SrH}_2 = 1:1.5$  および  $1:1.75$  混合粉末ターゲットを用いて成膜した薄膜は測定時に大気中の水分と反応してしまい組成を決定できなかった。我々が別の研究で合成した  $\text{SrH}_2$  薄膜で同様の現象が見られており、前述の膜が  $\text{Sr}$  を過剰に含んでいた可能性が高い。

以上の研究により、ターゲットの組成と成膜開始のタイミングを調整することで量論組成に近い  $\text{SrLiH}_3$  薄膜が得られることが分かった。

[1]Erika Fukushi *et. al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **7**, 2810-2815 (2024).

[2]石橋悠磨 他, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 14p-P02-14

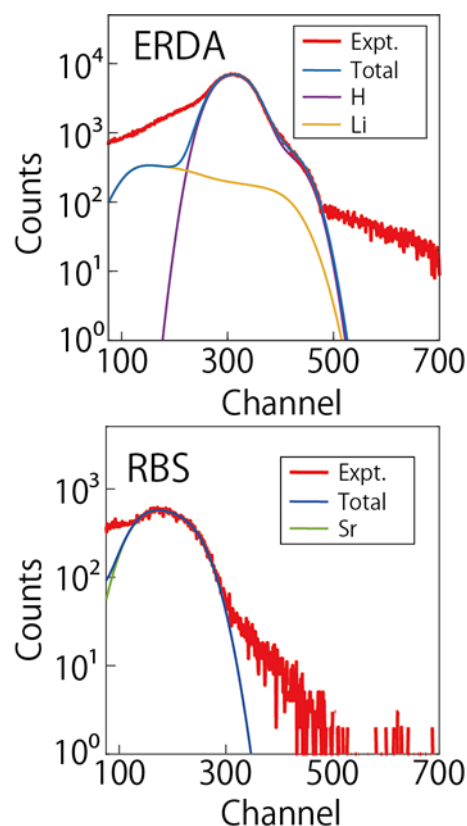


Fig.1 The ERDA and RBS spectrum of  $\text{SrLiH}_3$  thin films.

# BaH<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜の合成条件とヒドリドイオン伝導特性

## Hydride Ion Conduction in BaH<sub>2</sub> Epitaxial Films Grown Under Different Conditions

芝浦工大理工<sup>1</sup>, NIMS<sup>2</sup>, (M1)多田希<sup>1</sup>, 春日井若菜<sup>1</sup>, 福士英里香<sup>1</sup>, 原田尚之<sup>2</sup>, 大口裕之<sup>1</sup>

Shibaura Tech.<sup>1</sup>, N. Tada<sup>1</sup>, W. Kasugai<sup>1</sup>, E. Fukushi<sup>1</sup>, T. Harada, H. Oguchi<sup>1</sup>

E-mail: [ad20045@shibaura-it.ac.jp](mailto:ad20045@shibaura-it.ac.jp)

【緒言】BaH<sub>2</sub> はヒドリドイオン(H<sup>-</sup>)伝導率が室温付近で  $10^{-6}$  S cm<sup>-1</sup> 程度と高いヒドリド伝導体である<sup>[1]</sup>。我々はこの材料のデバイス応用を目指して BaH<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜の合成に挑戦し成功してきた<sup>[2]</sup>。本研究では、これまで不明であった合成条件と H<sup>-</sup>伝導特性の関係に焦点を当てる。以下では、現在までに明らかになった、成膜温度と H<sup>-</sup>伝導の伝導率および輸率の関係について述べる。

【実験手法】BaH<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜は背圧約  $1.0 \times 10^{-8}$  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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)基板上に成長させた。成膜温度は 200 °C、300 °C、400 °C であった。ターゲットには BaH<sub>2</sub> 粉末の圧粉ペレットを使用した。BaH<sub>2</sub> 薄膜の表面には厚み約 500 nm の Cu または AlN の保護膜を堆積した。薄膜の結晶性・配向性は X 線回折測定 (XRD) により、H<sup>-</sup>伝導率は交流インピーダンス測定により、H<sup>-</sup>イオンの輸率は直流測定により評価した。

【結果】図 1 に異なる成膜温度  $T_s$  で合成した BaH<sub>2</sub> 薄膜の XRD 回折パターンを示す。 $T_s = 400^\circ\text{C}$  では  $T_s = 300^\circ\text{C}$  以下の場合に比べて BaH<sub>2</sub> 200 回折ピーク ( $2\theta = 26.17^\circ$ ) の強度が増大しており、結晶性の向上が示唆された。

図 2 には、交流インピーダンス測定より決定した、昇温と降温過程で 10°C おきに測定した BaH<sub>2</sub> 薄膜の H<sup>-</sup>イオン伝導率を示す。測定は室温から開始し、200°C まで加熱したあとで冷却した。 $T_s = 200^\circ\text{C}$  と  $300^\circ\text{C}$  では昇温過程と降温過程で伝導率に大きなヒステリシスが見られ、同温度での伝導率の差は最大で一桁程度にもなった。一方、 $T_s = 400^\circ\text{C}$  ではヒステリシスはほぼ消滅した。おそらく、 $T_s = 200^\circ\text{C}$  と  $300^\circ\text{C}$  では測定中に結晶化が進行し伝導率が低下したのに対して、 $T_s = 400^\circ\text{C}$  では成膜時に結晶が十分に成長しており測定時には結晶化が進行しなかったためだと考えられる。直流測定を行ったところ、時間経過とともに電流値が減少しており、H<sup>-</sup>伝導性であることが示唆された。また直流と交流測定の伝導率の差から見積もられた H<sup>-</sup>伝導の輸率は全ての薄膜で 0.97 以上であった。

先行研究が報告している BaH<sub>2</sub> 粉末<sup>[1]</sup>と比較すると、本薄膜の降温過程で得られた伝導率は 3 桁程度低かった。粉末と薄膜では H<sup>-</sup>伝導に寄与する水素欠損量が異なる可能性がある。

[1] Maarten C Verbraeken *et. al.*, *Nature Materials* **14**, 95 (2015).

[2] 市岡俊樹 他, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-PA09-5

福士英里香 他, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-C302-9

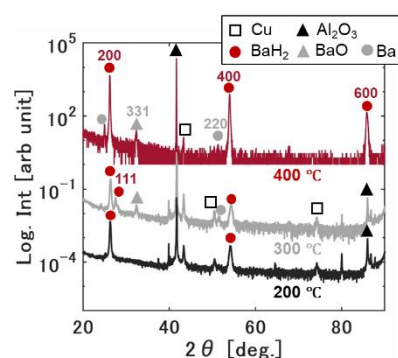


図 1 異なる  $T_s$  で堆積した BaH<sub>2</sub> 薄膜の XRD パターン

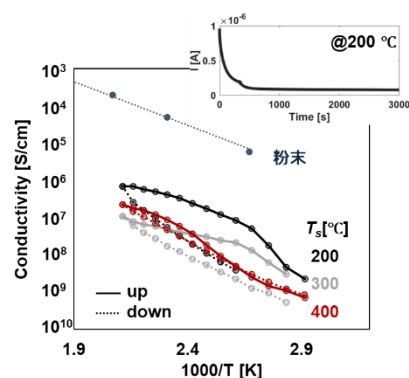


図 2 BaH<sub>2</sub> 薄膜の H<sup>-</sup>イオン伝導率(挿入図は直流測定)



ラジカル水素反応性赤外レーザー蒸着法による  $\text{SrH}_2$  エピタキシャル膜合成Growth of  $\text{SrH}_2$  epitaxial thin film using H-radical reactive infrared laser deposition芝浦工大理工<sup>1</sup>, 物材研<sup>2</sup>, <sup>○</sup>(M1)河原 幸生<sup>1</sup>, 原田 尚之<sup>2</sup>, 大口 裕之<sup>1</sup>Shibaura Tech.<sup>1</sup>, NIMS<sup>2</sup>, <sup>○</sup>Kouki Kawahara<sup>1</sup>, Takayuki Harada<sup>2</sup>, Hiroyuki Oguchi<sup>1</sup>

Email: ad21095@shibaura-it.ac.jp

【緒言】 $\text{SrH}_2$  は高ヒドリド伝導率が報告されている  $\text{BaH}_2$ <sup>[1]</sup> と同じくアルカリ土類金属水素化物であり、 $\text{BaH}_2$  よりも密度が小さく高エネルギー密度電気化学デバイスの開発に適している。ただし、ヒドリド伝導率が  $\text{BaH}_2$  より一桁程度低い<sup>[2]</sup>ことが実用化を妨げる要因となっている。したがって、材料設計による伝導率向上が求められており、そのためには、ナノレベルで平坦な界面を形成したり結晶格子に異方的歪みを加えたりできるなどの、精緻な材料設計が可能なエピタキシャル薄膜は理想的な研究土台となる。しかし、これまでの我々の研究では  $\text{SrH}_2$  多結晶薄膜は得られたが<sup>[3]</sup>、単結晶性エピタキシャル薄膜の合成には成功していなかった。そこで本研究では、格子整合性の高い  $\text{SrTiO}_3$  (100)基板上に  $\text{SrH}_2$  薄膜を堆積してエピタキシャル薄膜成長に挑戦した。

【実験】 $\text{SrH}_2$  薄膜の合成は、背圧  $1 \times 10^{-8}$  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 200, 250, 300 °C に加熱した  $\text{SrTiO}_3$ (100)基板に行った。ターゲットには  $\text{SrH}_2$  粉末を圧粉したペレットを使用した。得られた薄膜のエピタキシャル成長は XRD と RHEED を用いて評価した。

【結果と考察】Fig. 1 は 200°C、250°C、300°C において成長した薄膜の XRD パターンである。200°C では 200 回折ピークしか見られず  $\text{SrH}_2$  の(100)面が基板面に成長したことが分かった。しかし、250°C になると 220 回折ピークが表れており配向性の低下が示唆された。300°C では膜が再蒸発したために  $\text{SrH}_2$  膜のピークがほとんど見られなかった。

Fig. 2 に 200 °C で合成した  $\text{SrH}_2$  薄膜の RHEED パターンを示す。ストリーク状の RHEED 回折像が見られたことから  $\text{SrH}_2$  がエピタキシャル成長したことが確認できた。また、その表面は比較的平坦であることが示唆された。 $\text{SrH}_2$  薄膜を回転するとパターンが移動・消失し、180° 回転すると同様なストリーク状の回折像が観察された事実からも、2 回対称な斜方晶構造を持つ  $\text{SrH}_2$  のエピタキシャル成長が確かになった。

[1] Maarten C Verbraeken et. al., *Nature Materials*, **14**, 95-100 (2015). [2] Hiroki Ubukata et. al, *Sci Adv* **7**: eabf7883 (2021). [3] 森史弥 他, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-PA09-4.

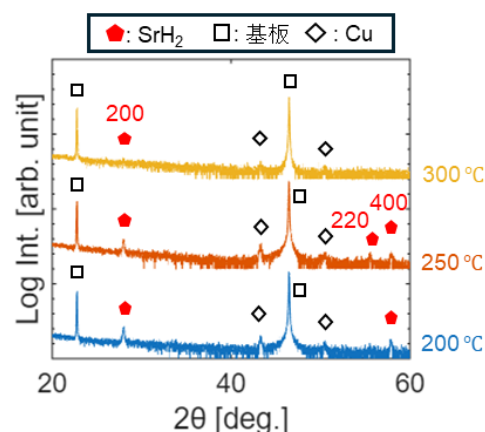


Fig. 1: The  $2\theta/\theta$  XRD patterns of  $\text{SrH}_2$  thin films.

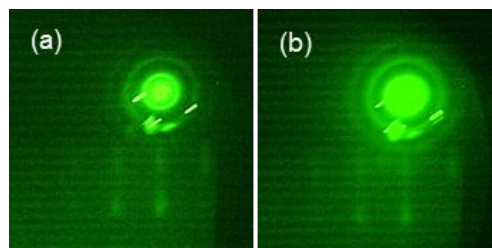


Fig. 2: RHEED patterns of a  $\text{SrH}_2$  thin film obtained with the sample rotated by (a) 0° and (b) 180°.

# Otto 配置型プラズモン水素センサにおける Pt 表面触媒層の効果

## Surface Catalyst Layer of Otto-Type Plasmon Sensor for Hydrogen Gas Detection

秋田産技センター<sup>1</sup>, 東大生研<sup>2</sup> ○山根 治起<sup>1</sup>, 柴田 寿人<sup>1</sup>, 石田 拓也<sup>2</sup>, 立間 徹<sup>2</sup>

Akita Ind. Tech. Center<sup>1</sup>, IIS, Univ. of Tokyo<sup>2</sup>, ○H. Yamane<sup>1</sup>, H. Shibata<sup>1</sup>, T. Ishida<sup>2</sup>, T. Tatsuma<sup>2</sup>

E-mail: yamane@aitc.pref.akita.jp

脱炭素社会の実現に向けて、水素エネルギーへの期待が高まっている。爆発の危険性が高い水素の活用には、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、水素感应性を有する光学積層膜における、光干渉あるいは表面プラズモン共鳴を利用することで、幅広い濃度に対応可能な防爆型センサの開発を進めている[1, 2]。本研究では、[水素感应金属層/低屈折率誘電体層]/高屈折率プリズムで構成された Otto 配置型プラズモンセンサにおいて、Pt 表面触媒層が動作速度に与える影響について調査したので報告する。

センサ素子は、図 1 に示すように、[Pt(x nm)/PdCuSi (100 nm)/PdAu(5 nm)/SiO<sub>2</sub>(172 nm)]積層膜で構成され、高屈折率プリズム基板(Ohara S-TIH57,  $n=1.95504$ )にスパッタ法を用いて作製した。[Pt/PdCuSi/PdAu]が水素感应部であり、それぞれ、表面触媒層、水素透過層、水素反応層として機能する。Pt 表面層にて原子状に解離された水素は、積層膜内部に拡散/固溶して、水素反応層：Pd<sub>50</sub>-Au<sub>50</sub> (at.%)の光学特性(誘電率)を変化させる。計測光(p 偏光)を、プリズムを介して裏面側から斜めに照射した際、PdAu/SiO<sub>2</sub> 積層界面で生じる表面プラズモン共鳴(SPR)を用いることで水素検知を行う。このとき、アモルファス構造を有する水素透過層：Pd<sub>75.8</sub>-Cu<sub>9.3</sub>-Si<sub>14.9</sub> (at%)によって、水素の選択的な検知を実現する。

図 2 に、Pt 表面層の厚さを変えた試料にて、窒素-水素混合ガス(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 4%, 200 mL/min)の導入および遮断にともなう検知信号を示す。水素導入時に見られるスパイク状の応答は、配管中の残留ガスの影響である。厚さが 1~3 nm の薄い Pt 層は、応答/回復ともに反応時間を改善するが、厚い場合には回復速度を大きく低下させる。本現象は、Pt の触媒活性および水素の表面拡散に起因すると考えている。水素濃度依存性を含めて、詳細については発表の際に議論する。本研究は、科研費(23K04619)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).

[2] 山根他, 応用物理 春季講演会, 14a-K304-2 (2025).

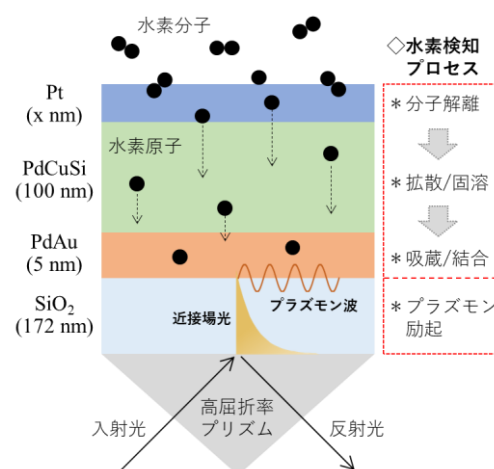


Fig. 1. Otto-type SPR sensor element.

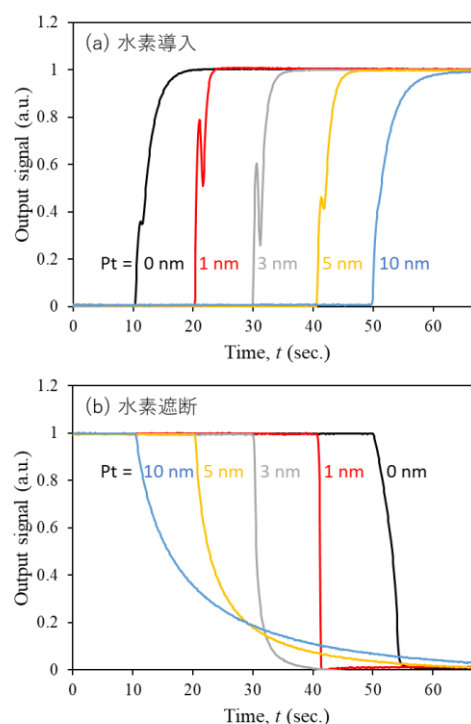


Fig. 2. Sensor response on H<sub>2</sub> exposure.

6 Thin Films and Surfaces | Oral presentation : 6.4 Thin films and New materials

## [9p-N107-1~14] 6.4 Thin films and New materials

[9p-N107-1]

Fabrication and Characterization of  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-x}\text{I}_x$  Thin Films via Iodine Diffusion

○(D)Erika Fukushi<sup>1</sup>, Hiroyuki Oguchi<sup>1</sup> (1.Shibaura Tech.)

---

[9p-N107-2]

Conductivity Enhancement in  $\text{CuI}$  Films Doped with  $\text{Sn(II)}$

○(M2)Mashu Toyoda<sup>1</sup>, Hidenobu Murata<sup>2</sup>, Tomokazu Nagao<sup>3</sup>, Ren Ishikawa<sup>3</sup>, Erika Takahashi<sup>3</sup>, Takashi Inomata<sup>4</sup>, Naoomi Yamada<sup>1</sup> (1.Chubu Univ., 2.JFCC, 3.NBC Meshtec Inc., 4.Kisan Kinzoku Chemicals Co.,Ltd.)

---

[9p-N107-3]

Epitaxial Growth of Ternary  $\text{CuBiI}_4$

○(M2)Koki Ogawa<sup>1</sup>, Mirei Takahashi<sup>1</sup>, Hidenobu Murata<sup>2</sup>, Naoomi Yamada<sup>1</sup> (1.Chubu Univ., 2.JFCC)

---

[9p-N107-4]

Evaluation method for hydrogen barrier films using optical properties of  $\text{WO}_3$  thin films [2]: Quantitative evaluation based on hydrogen permeation flux

○Taiga Kurihara<sup>1</sup>, Suzuki Mao<sup>1</sup>, Kim Minseok<sup>1</sup>, Yamada Kyotaro<sup>2</sup>, Machinaga Hironobu<sup>2</sup>, Shigesato Yuzo<sup>1</sup> (1.Aogaku Univ., 2.Nitto Denko Corp.)

---

[9p-N107-5]

Composite-Driven Enhancement of Thermoelectric Properties in Amorphous  $\text{Fe-V-W-Al}$  Thin Films

○(P)KAVITA YADAV<sup>1</sup>, Yuya Tanaka<sup>1</sup>, Masaharu Matsunami<sup>1</sup>, Tsunehiro Takeuchi<sup>1,2</sup> (1.Toyota Tech. Inst., Hisakata 2-12-1, Tempaku, Nagoya 468-8511, Japan, 2.Research Center for Smart Energy Technology, Toyota Tech. Inst., Nagoya 468-8511, Japan)

---

[9p-N107-6]

Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor phase-change caused by hydro-/dehydrogenation reactions (1): Electrical and thermal conductivities of transparent conductive films and thermal switches.

○Yuzo Shigesato<sup>1</sup> (1.Aoyama Gakuin Univ.)

---

[9p-N107-7]

Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor phase-change caused by hydro-/dehydrogenation reactions (2): Reaction kinetics on  $\text{SmH}_2$  films.

○Kaiwen Zhu<sup>1</sup>, Minseok Kim<sup>1</sup>, Tadashi Suzuki<sup>1</sup>, Yuzo Shigesato<sup>1</sup> (1.Aoyama Univ.)

---

[9p-N107-8]

Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor phase-change caused by hydro-/dehydrogenations (3): Reaction kinetics on  $\text{YMgH}_x$  films.

○Akihiro Murakami<sup>1</sup>, Kaiwen Zhu<sup>1</sup>, Minseok Kim<sup>1</sup>, Tadashi Suzuki<sup>1</sup>, Yuzo Shigesato<sup>1</sup> (1.Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin Univ.)

---

[9p-N107-9]

Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor phase-change caused by hydro-/dehydrogenation reactions (4): Reaction kinetics on NiMgH<sub>x</sub> films.

○Masaru Mino<sup>1</sup>, Zhu Kaiwen<sup>1</sup>, Kim Minseok<sup>1</sup>, Suzuki Tadashi<sup>1</sup>, Shigesato Yuzo<sup>1</sup> (1.Aoyama Gakuin Univ.)

---

[9p-N107-10]

Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor phase-change caused by hydro-/dehydrogenation reactions (5): Thermal conductivity of GdH<sub>x</sub> films.

○(M2)Nanase Takahashi<sup>1</sup>, Riko Hirata<sup>1</sup>, Yuichiro Yamashita<sup>1,2</sup>, Minseok Kim<sup>1</sup>, Yuki Oguchi<sup>1</sup>, Takashi Yagi<sup>1,2</sup>, Naoyuki Taketoshi<sup>1,2</sup>, Yuzo Shigesato<sup>1</sup> (1.Aoyama Gakuin Univ., 2.AIST)

---

[9p-N107-11]

Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor phase-change caused by hydro-/dehydrogenation reactions (6): Thermal conductivity of SmH<sub>x</sub> films

○(M2)Kota Yamada<sup>1</sup>, Yuichiro Yamashita<sup>1,2</sup>, Miki Ueno<sup>1</sup>, Minseok Kim<sup>1</sup>, Yuki Oguchi<sup>1</sup>, Takashi Yagi<sup>1,2</sup>, Naoyuki Taketoshi<sup>1,2</sup>, Yuzo Shigesato<sup>1</sup> (1.Aoyama Gakuin Univ., 2.AIST)

---

[9p-N107-12]

Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor phase-change caused by hydro-/dehydrogenation reactions (7): Thermal conductivity of Pd-catalyzed Ti-Mg alloy films controlled by gasochromic methods.

○(M1)Miyu Aoyama<sup>1</sup>, Yuichiro Yamashita<sup>1,2</sup>, Takashi Yagi<sup>1,2</sup>, Minseok Kim<sup>1</sup>, Yuki Oguchi<sup>1</sup>, Naoyuki Taketoshi<sup>1,2</sup>, Yuzo Shigesato<sup>1</sup> (1.Aoyama Gakuin Univ., 2.AIST)

---

[9p-N107-13]

Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor phase change caused by hydro-/dehydrogenation reactions (8): Pd-catalyzed Mg and Y-Mg alloy films controlled by electrochemical methods

○Shusei Nagane<sup>1</sup>, Minseok Kim<sup>1</sup>, Yuki Oguchi<sup>1</sup>, Yuzo Shigesato<sup>1</sup> (1.Aogaku Univ.)

---

[9p-N107-14]

Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor phase-change caused by hydro-/dehydrogenation reactions (9): NiO and NdNiO<sub>3</sub> film properties controlled by electrochemical method.

○An Okamoto<sup>1</sup>, Kaho Ikeda<sup>1</sup>, Minseok Kim<sup>1</sup>, Yuki Oguchi<sup>1</sup>, Yuzo Shigesato<sup>1</sup> (1.Aogaku Univ.)

---



# ヨウ素拡散を利用した $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-x}\text{I}_x$ 薄膜の作製と評価

## Fabrication and Characterization of $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-x}\text{I}_x$ Thin Films via Iodine Diffusion

芝浦工大理工<sup>1</sup>, <sup>○</sup>(D)福士 英里香<sup>1</sup>, 大口 裕之<sup>1</sup>

Shibaura Tech.<sup>1</sup>, <sup>○</sup>(D)Erika Fukushi<sup>1</sup>, Hiroyuki Oguchi<sup>1</sup>

E-mail: mc22029@shibaura-it.ac.jp

**【緒言】**  $\text{LiBH}_4$  にヨウ素を 25 %置換した  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{0.75}\text{I}_{0.25}$  は、室温で  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  の高速  $\text{Li}$  イオン伝導を示すため、全固体電池の固体電解質として期待されている[1]。我々はこれまで、この材料の薄膜型電池への応用を目指して、赤外レーザー蒸着法による薄膜化に取り組んできた。しかし、 $\text{LiBH}_4$  と  $\text{LiI}$  の混合粉末を原料とする従来法では、平衡蒸気圧の高い  $\text{LiBH}_4$  が原料から優先的に供給されるため、薄膜の  $\text{I}$  濃度は最大でも 8 %にとどまっていた[2]。そこで本研究では、我々の研究室で観察された  $\text{LiBH}_4$  へのヨウ素拡散にヒントを得て、 $\text{LiBH}_4/\text{LiI}$  積層膜の作製後アニール処理による高濃度ヨウ素置換  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-x}\text{I}_x$  膜の合成に取り組んだ。

**【実験】**  $\text{LiBH}_4/\text{LiI}$  積層膜(Fig. 1)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  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  単結晶基板上に室温で合成した。それぞれの膜厚はモル比が  $\text{LiI}:\text{LiBH}_4 = 1:3$  になるように設定した。ターゲットには、赤外吸収剤として  $\text{Si}$  粉末を 5 ~ 10 wt%混合した  $\text{LiBH}_4$  及び  $\text{LiI}$  の圧粉ペレットを使用した。 $\text{LiBH}_4/\text{LiI}$  積層膜のアニール処理は真空チャンバー内で行い、そのときの温度は  $150^\circ\text{C}$ 、時間は 2 ~ 10 時間であった。得られた膜の  $\text{LiBH}_4$  相成長の確認は Raman 分光測定にて、表面形状は走査型電子顕微鏡 (SEM) にて、組成はエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) にて、イオン伝導率は  $\text{Au}$  くし歯電極を用いた交流インピーダンス測定にて評価した。

**【結果】** Fig.2 に  $\text{LiBH}_4/\text{LiI}$  積層膜のアニール処理を 10 時間おこなったあとで得られた試料の Raman スペクトルを示す。アニール前には  $2300 \text{ cm}^{-1}$  付近の B-H 結合に対応するピークが三又に分かれていたが、アニール後にはこの枝分かれがはっきりしなくなり単一ピークへ収束しつつあった。これは、アニール処理によってヨウ素が拡散し、LT 相 (斜方晶) の  $\text{LiBH}_4$  から HT 相 (六方晶) の  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{0.75}\text{I}_{0.25}$  に構造が近づいたことを示唆する結果である。実際に、EDS 分析結果からはヨウ素が膜全体に均一に拡散しており (図は省略)、その組成も  $x \approx 0.23$  と設計値に近づいていることが確認された。Fig.3 に  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{0.77}\text{I}_{0.23}$  薄膜の  $\text{Li}$  イオン伝導率を示す。加熱過程の  $333 \text{ K}$  から  $373 \text{ K}$  の間で伝導度が急激に上昇しており、ヨウ素添加による構造相転移温度の低下が確認された。また、冷却時には  $333 \text{ K}$  でも HT 相が保持されたため  $\text{Li}$  イオン伝導度は  $2.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  の高い値を示した。

[1] H. Maekawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 894-895 (2009). [2] H. Oguchi *et al.*, *ACS Appl. Electron. Mater.* **1**, 1792-1796 (2019).

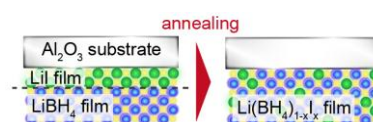


Fig.1  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-x}\text{I}_x$  film synthesis mode diagram.

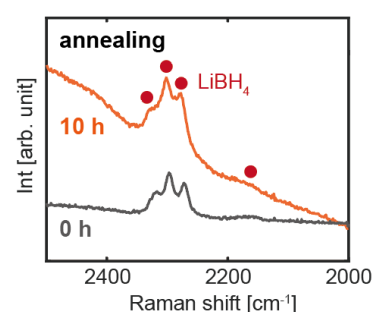


Fig.2 Raman spectra of  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-x}\text{I}_x$  films.

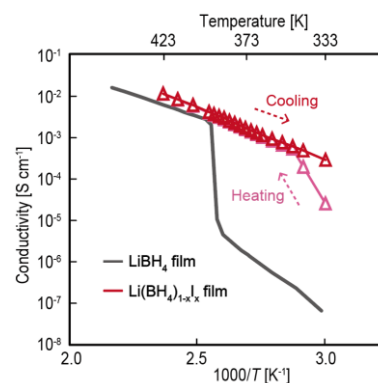


Fig.3 Temperature dependence of  $\text{Li}$ -ion conductivity of  $\text{Li}(\text{BH}_4)_{1-x}\text{I}_x$  film.

## Sn(II)ドーピングによる CuI の導電性向上

### Conductivity Enhancement in CuI Films Doped with Sn(II)

中部大院工<sup>1</sup>, ファインセラミックスセンター<sup>2</sup>, NBC メッシュテック<sup>3</sup>, 稀産金属<sup>4</sup>

豊田真秀<sup>1</sup>, 村田秀信<sup>2</sup>, 石川練<sup>3</sup>, 高橋絵里歌<sup>3</sup>, 長尾朋和<sup>3</sup>, 猪俣崇<sup>4</sup>, 山田直臣<sup>1</sup>

Chubu Univ.<sup>1</sup>, JFCC<sup>2</sup>, NBC Meshtec Inc.<sup>3</sup>, Kisan Kinzoku Chemicals Co., Ltd.<sup>4</sup>

°M. Toyoda<sup>1</sup>, H. Murata<sup>2</sup>, R. Ishikawa<sup>3</sup>, E. Takahashi<sup>3</sup>, T. Nagao<sup>3</sup>, T. Inomata<sup>4</sup>,  
N. Yamada<sup>1</sup>

E-mail: n-yamada@fsc.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[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。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。昨年度、カルコゲン元素でアニオン置換を行い、正孔濃度の増大に成功した[3]。今回はカチオン置換による導電性向上を試みた。

【実験】Sn(II)ドーピングを試みた。CuIとSnI<sub>2</sub>の混合粉末を蒸着源とし、真空蒸着法で無加熱の無アルカリガラス上へCuI:Sn薄膜を作製した。蒸着源中のSn(II)モル濃度はC<sub>Sn</sub>=0~15%の範囲である。抵抗率測定と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C<sub>Sn</sub>=0, 7, 15%で作製した試料のXRDパターンを示す。Sn(II)を添加しても閃亜鉛鉱型構造を維持していた。ただし、C<sub>Sn</sub>=15%のときはβ-SnI<sub>2</sub>が析出していた。Sn(II)の固溶限はC<sub>Sn</sub>=10%前後であった。ドーピングによるピークシフトは観察されなかった。第一原理計算より、Sn(II)がCuと置換しても格子定数は変化しないことを確認している。以下で示す通り、Sn添加により電気伝導性が変化したことからSn(II)はCuと置換していると考えている。

図2にC<sub>Sn</sub>と抵抗率の関係を示す。C<sub>Sn</sub>の増加に伴い抵抗率は系統的に低下した。C<sub>Sn</sub>=15%における抵抗率は、無置換試料の約1/3であった。Sn(II)ドーピングは電気伝導性の向上に有効であることがわかった。本来、Sn(II)添加はカウンタードーピングとなるため、抵抗率は上昇するはずである。しかし予想に反して抵抗率は減少した。

興味深い現象を見出したが、そのメカニズムは解明できていない。今後の課題である。

なお、高C<sub>Sn</sub>でのSnI<sub>2</sub>析出は、未反応のSnI<sub>2</sub>が残留したものと考えている。反応を促進するために基板加熱して成膜することを予定している。この取り組みは当日報告する。

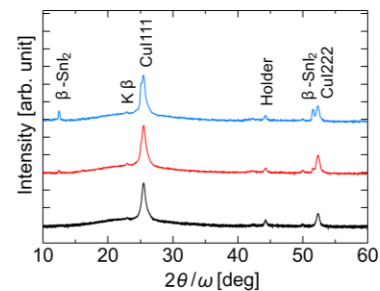


図1. C<sub>Sn</sub>=0% (下), 7% (中), 15% (上) で作製した薄膜のXRDパターン

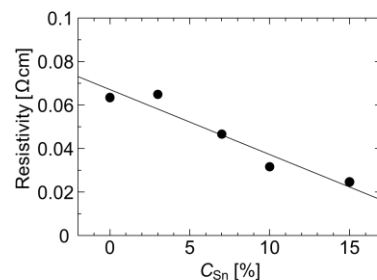


図2. CuI:Sn 薄膜の抵抗率とC<sub>Sn</sub>の関係

#### 【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] 豊田ら, 第15回応用物理学会秋季学術講演会 17a-C301-8 (2024).

## CuBiI<sub>4</sub> 薄膜のエピタキシャル成長

### Epitaxial Growth of Ternary CuBiI<sub>4</sub>

中部大院工<sup>1</sup>, ファインセラミックスセンター<sup>2</sup>, <sup>○</sup>小川航輝<sup>1</sup>, 高橋美麗<sup>1</sup>, 村田秀信<sup>2</sup>, 山田直臣<sup>1</sup>

Chubu Univ.<sup>1</sup>, JFCC<sup>2</sup>, <sup>○</sup>K. Ogawa<sup>1</sup>, M. Takahashi<sup>1</sup>, H. Murata<sup>2</sup>, N. Yamada<sup>1</sup>

E-mail: n-yamada@isc.chubu.ac.jp

【緒言】CuBiI<sub>4</sub>(CBI)は、欠陥スピネル構造をとる三元系ヨウ化物であり、可視光を強く吸収することから太陽電池の吸収層やフォトディテクタへの応用が検討されている[1-3]。CBI の応用に向けた研究がなされてきた一方で、基礎的な研究はほとんど取り組まれている。そのためにはエピタキシャル薄膜を用いることが望ましいが、CBI のエピタキシャル成長に関する報告は皆無である。そこで本研究では、CuBiI<sub>4</sub> のエピタキシャル成長に取り組み、固有物性に迫ることを目的とした。

【実験】CuBiI<sub>4</sub>薄膜は、二元蒸着法で100°Cに加熱した c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上に成長させた。CuI と BiI<sub>3</sub> のルツボ温度( $T_{\text{CuI}}$  と  $T_{\text{BiI}_3}$ )を調節し、CuBiI<sub>4</sub> 薄膜の組成制御を検討した。結晶構造とエピタキシャル関係を X 線回折(XRD)法で評価した。組成、つまり Bi/Cu 比は蛍光 X 線(XRF)法で決定した。最後に、CBI の400~800 nm における光応答性を評価するため、光導電性測定を行った。

【結果と考察】 $T_{\text{CuI}}=460^\circ\text{C}$ かつ $T_{\text{BiI}_3}=240^\circ\text{C}$ で、Bi/Cu = 1.16 の CBI 薄膜が得られた。その薄膜は単相の CBI であった。Fig.1 に示す out-of-plane XRD パターンより、成長させた CBI 薄膜は強い<111>配向を示した。in-plane XRD 測定によって面内配向していることも確認した。この薄膜は半絶縁性であったが、組成を Cu 過剰(Bi/Cu = 0.51)にすると、明瞭な導電性が得られた( $\sim 1 \ \Omega \ \text{cm}$ )。なお、組成をずらしても CBI の構造を保ったエピタキシャル薄膜が得られている。

次に、この Cu 過剰 CBI 薄膜について、光

伝導の波長依存性を調べた(Fig.2)。可視光全領域で光伝導が確認できた。波長約 650 nm と 480 nm 以下の光に対して光電流が増加した。この光電流スペクトルの形状は、光吸収スペクトルの形状に類似していた。疑似太陽光照射下の光電流を調べたところ、暗電流の 5 倍以上に増大することも確認した。

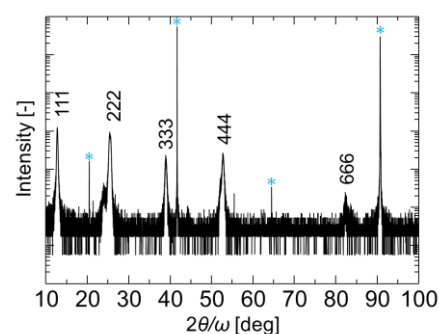


Fig. 1. Out-of-plane XRD pattern of a CBI film grown on c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The asterisks indicate the diffraction lines from the c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate.

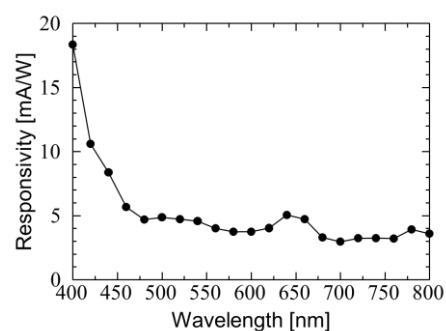


Fig. 2. Photoconductivity of a CBI film with a Bi/Cu ratio of 0.51

【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

WO<sub>3</sub> 薄膜の透過率変化を用いた水素バリア膜の性能評価 (2) :  
水素透過流束を用いた定量評価

Evaluation method for hydrogen barrier films using optical properties of WO<sub>3</sub> thin films (2): Quantitative evaluation based on hydrogen permeation flux

青学大理工<sup>1</sup>, 日東電工(株)<sup>2</sup>

○(M1)栗原大芽<sup>1</sup>, 鈴木舞乙<sup>1</sup>, 金 旼奭<sup>1</sup>, 山田恭太郎<sup>2</sup>, 待永広宣<sup>2</sup>, \*重里有三<sup>1</sup>

Graduate school of science and engineer, Aoyama Gakuin University<sup>1</sup>,

Corporate research and development division, Nitto Denko Corp.<sup>2</sup>,

T. Krihara<sup>1</sup>, M. Suzuki<sup>1</sup>, M. Kim<sup>1</sup>, K. Yamada<sup>2</sup>, H. Machinaga<sup>2</sup>, \*Y. Shigesato<sup>1</sup>

\*E-mail: yuzo@chem.aoyama.ac.jp

1. 研究背景

水素エネルギーは環境への影響や比較的容易な製造の面から有望なエネルギー源として考えられている。一方で、リークや水素脆性などの課題により、水素透過を防ぐ水素ガスバリア膜の開発及びそのバリア性を評価するための簡潔かつ正確な評価方法が重要となる。本研究では触媒としてパラジウムを被膜したアモルファス WO<sub>3</sub> 薄膜のガスクロミック特性が無機系ガスバリア材料のバリア性定量評価に用いられた。

2. 評価方法

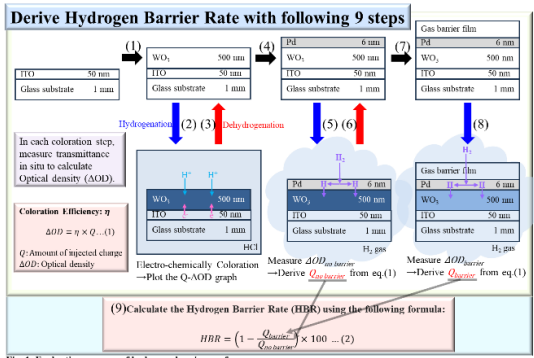
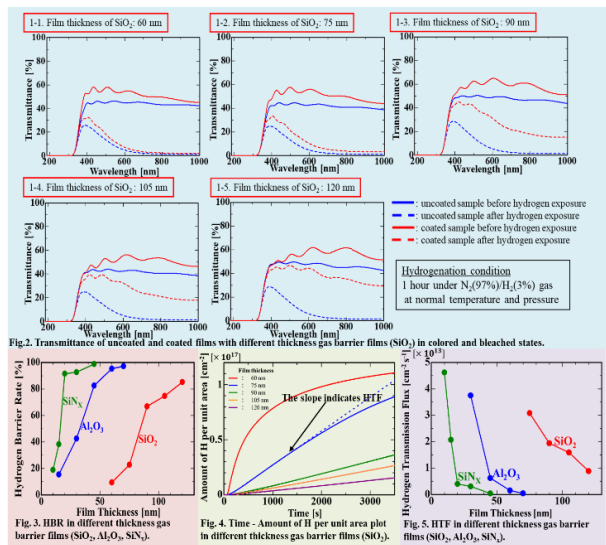


Fig. 1. Evaluation process of hydrogen barrier performance.

3. 結果



[1] 栗原大芽, 鈴木舞乙, 金 旼奭, 山田恭太郎, 待永広宣, 重里有三. 「WO<sub>3</sub> 薄膜の透過率変化を用いた水素バリア膜の性能評価」第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 東京理科大学 野田キャンパス, 2025 年 3 月 16 日, 16p-K504-6.



Composite-Driven Enhancement of Thermoelectric Properties  
in Amorphous Fe-V-W-Al Thin Films

Kavita Yadav<sup>1\*</sup>, Yuya Tanaka<sup>1</sup>, Masaharu Matsunami<sup>1</sup>, Tsunehiro Takeuchi<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Toyota Technological Institute, Hisakata 2-12-1, Tempaku, Nagoya 468-8511, Japan.

<sup>2</sup> Research Center for Smart Energy Technology, Toyota Technological Institute, Nagoya 468-8511, Japan

E-mail: kavita\_yadav@toyota-ti.ac.jp

Fe-based Heusler alloys, notable for their abundance in the Earth's crust and non-toxicity, exhibit promising thermoelectric performance driven by tunable electronic structures and low thermal conductivity. Recently, Hinterleitner *et al.* [1] reported an exceptionally large  $ZT \sim 6$  near 380 K in a  $\text{Fe}_2\text{V}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{Al}$  thin film. This extraordinary performance was attributed to a high power factor and insights from density functional theory, which revealed a sharp differential density of states and Weyl-like band dispersion near the Fermi level, contributing to high carrier mobility. These findings highlight the potential of metastable, band-engineered Heusler phases for high-efficiency thermoelectric applications.

Building on these insights, our study investigates the role of substrate doping and oxygen incorporation in Fe-V-W-Al-O thin films. Extending earlier studies on Fe-V-W-Al-O thin films grown on n-type Si substrates [2], this study presents new results on films deposited on p-type Si substrates via RF magnetron sputtering under controlled oxygen partial pressures. Structural characterization reveals an oxygen-induced transition from crystalline A2-type Heusler phases to an amorphous thin film phase. Preliminary measurements suggest that p-type substrates enhance the Seebeck coefficient, accompanied by metallic electrical resistivity that indicates the presence of charge transport pathways.

Ongoing work aims to systematically tune oxygen partial pressure and substrate doping to optimize carrier mobility and suppress lattice thermal conductivity, ultimately improving power factor and  $ZT$ . This study highlights the critical role of interface engineering and defect chemistry in advancing scalable, high-performance thermoelectric thin films based on non-toxic Fe-based Heusler systems.

[1] B. Hinterleitner *et al.*, Nature 576, 85–90 (2019)  
[2] Kavita Yadav *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces 16, 38, 50576–50586 (2024)

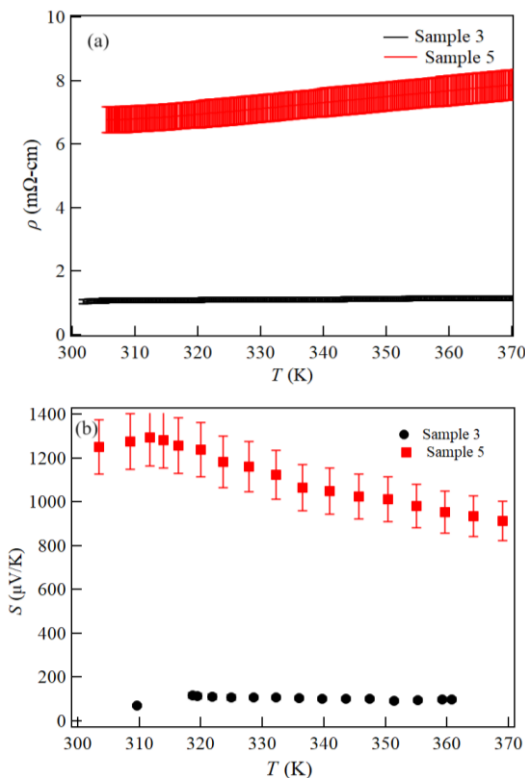


Figure 1. Temperature dependence of (a) electrical resistivity (b) Seebeck coefficient in the temperature range 300- 400 K for sample #3 (crystalline) and sample #5 (amorphous)

# 水素化／脱水素化反応にともなう金属-半導体相変化による光・電気・熱物性制御薄膜の開発 (1):

## 透明導電膜の電気・熱伝導から熱スイッチの開発まで

Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor phase-change caused by hydro-/dehydrogenation reactions (1):

Electrical and thermal conductivities of transparent conductive films and thermal switches.

青学大理工 ○重里 有三

Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin Univ. ○Yuzo Shigesato

E-mail: yuzo@chem.aoyama.ac.jp

酸化インジウム系(ITO 等)、酸化亜鉛系(AZO 等)、酸化スズ系(ATO 等)、酸化チタン系(NTO)等の透明導電性酸化物(TCO)は成膜条件を工夫することで数桁以上の幅で電気伝導度を制御することができる。TDTR 法によるこれらのTCO薄膜の熱物性解析により、熱伝導度は Wiedmann-Franz (WF)則によって見積った自由電子によるもの、並びにフォノンによるものとして理解できることを報告してきた(Fig.1)<sup>1-6)</sup>。これらの電気／熱特性は、成膜後には可逆的に制御することはできないが、温度変化や水素化／脱水素化反応によって金属と半導体の間で可逆的に相変化する材料を用いることで、大きな幅で光学・電気・熱特性を制御できる薄膜や電気・熱制御デバイスの作製に取り組んできた。温度変化による制御では、室温付近で金属-絶縁体相転移が生じる VO<sub>2</sub> 薄膜に関して<sup>7)</sup>、また水素化／脱水素化反応によるものとしてPt触媒を担持した調光ミラー材料(SMM)<sup>8-12)</sup>に着目して研究を行った。SMM としては、Sm, Gd<sup>12)</sup>, Y-Mg<sup>11)</sup>, Ni-Mg<sup>10)</sup>, Ti-Mg 等に着目して、1 気圧の 3%H<sub>2</sub> 含有の N<sub>2</sub> ガス中に曝露するガスクロミック方式、並びに 1 mol/L KOH 水溶液中で電気化学的な H<sup>+</sup>注入により水素化／脱水素化反応を行い in-situ で透過率、熱伝導度等の測定を行った。最上面に 5-10 nm の Pd 層を触媒として成膜した。これらのすべての薄膜は最適化した成膜条件下でのスパッタリング法で作製し、また、Y, Sm, Gd 等の希土類元素の場合は、金属相である 2 水素化物を成膜するために成膜時に水素を導入する反応性スパッタ法でも作製し、さらにスイッチング性能・耐久性を向上させた。また、ITO/ SMM (Y-Mg)/catalyst film (Pd)/leakage barrier film (thin-WO<sub>3</sub>)/ion conductive film (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)/ion storage film (H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>)/ITO の 7 層からなる全固体薄膜積層型熱スイッチの試作にも取り組んだ。

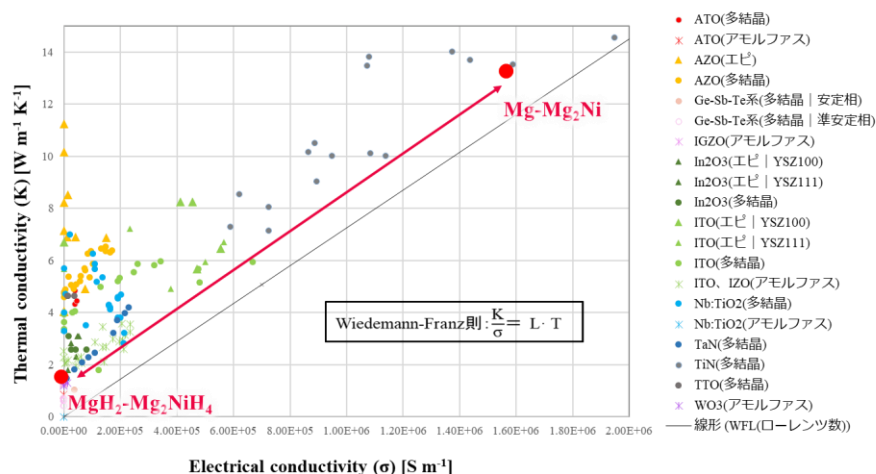


Fig.1. Relation between electrical and thermal conductivities of various sputter-deposited functional thin films including the various TCO films, also shown for Ni-Mg alloy films hydro-/dehydrogenated by the gasochromic reaction exposed to 3% hydrogen gas at 1 atm.<sup>10)</sup> The straight line indicates the WF rule (Lorentz factor:  $L=2.45 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ ); for Gd, GdH<sub>2</sub>, and GdH<sub>3</sub>, see reference 12).

- 1) J. Vac. Sci. Technol. A Vol. 23, No.4, 1186 (2005).
- 2) J. Vac. Sci. Technol. A Vol. 25, No. 4, 1178 (2007).
- 3) J. Appl. Phys. 105, 073709 (2009).
- 4) J. Appl. Phys. 111, 093701 (2012).
- 5) Journal of Materials Research 29 (15), 1579 (2014).
- 6) Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 51 035802 (2012).
- 7) Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 54 No.5 053201 (2015).
- 8) J. N. Huiberts et al., Nature Vol. 380, No.6571, 231 (1996).
- 9) K. Yoshimura et al., J. Vac. Soc. Jpn., Vol. 57, No. 3, pp. 84-90 (2014).
- 10) Appl., Phys. Express 16 095503 (2023).
- 11) Appl. Phys. Lett. 123, 232201 (2023).
- 12) Int. J. Thermophys. 45, 43 (2024). <https://doi.org/10.1007/s10765-023-03322-y>

# 水素化／脱水素化反応にともなう金属-半導体相変化による光・電気・熱物性制御薄膜の開発 (2): SmH<sub>2</sub> 薄膜における反応速度の温度依存性解析

Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor phase-change caused by hydro-/dehydrogenation reactions (2):

Reaction kinetics on SmH<sub>2</sub> films.

青学大理工<sup>1</sup>

○(M2) シュー・ガイブun<sup>1</sup>, キム・ミンソク<sup>1</sup>, 鈴木正<sup>1</sup>, \*重里有三<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduate school of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

○K. ZHU<sup>1</sup>, M. Kim<sup>1</sup>, T. Suzuki<sup>1</sup> and \*Y. Shigesato<sup>1</sup>

\*E-mail: [yuzo@chem.aoyama.ac.jp](mailto:yuzo@chem.aoyama.ac.jp)

希土類水素化物は水素化および脱水素化反応を通じて光学的、電氣的、熱的性質を可逆的に変化させる機能性材料として注目されている。サマリウム水素化物は金属的な SmH<sub>2</sub> と半導体的な SmH<sub>3</sub> との間で可逆的に相変化することができ、これに伴って透過率や電気・熱伝導率が大きく変化する<sup>1)</sup>。しかし、SmH<sub>2</sub>-SmH<sub>3</sub>間の反応メカニズムには未解明な部分が多く残されている。そこで本研究は水素化/脱水素化反応の速度論解析を通じて活性化パラメーターを算出し、より詳細なメカニズムを明らかにすることを目的とした。

本研究ではアルカリフリーガラス基板に H<sub>2</sub>/Ar (H<sub>2</sub>:15%) 混合ガスを導入した DC マグネトロンスパッタ法により、SmH<sub>2</sub> 薄膜を成膜した。その上に触媒として Pd を 5 nm 積層し、電極層として AgPd(Pd:1 wt%)100 nm 積層した。水素化反応は 0 °C から室温の範囲で行い、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> の混合ガス(H<sub>2</sub>:3%)を 1 atm まで導入し、密閉チャンバー内で行った。脱水素化の際には、酸素との副反応を防ぐために N<sub>2</sub> ガスを連続的に流した。

水素化反応の解析は Johnson-Mehl-Avrami (JMA) モデル<sup>2)</sup>を用いて反応速度定数 k を導出した(Fig. 1)。得られた Avrami 指数に基づき、結晶成長の次元性や核生成挙動を考察した。脱水素化反応の解析は Fick の第二法則に基づいた拡散方程式を用いて透過率変化を解析した(Fig. 2)。さらに、アレニウスおよびアイリングプロットを用いて、水素化/脱水素化反応の活性化パラメーターを見積もった。

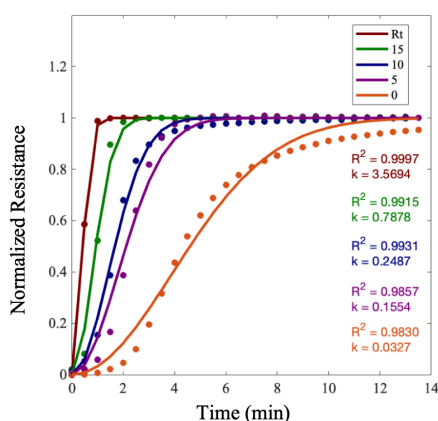


Fig. 1 Time-dependent change in resistance during hydrogenation at various temperatures.

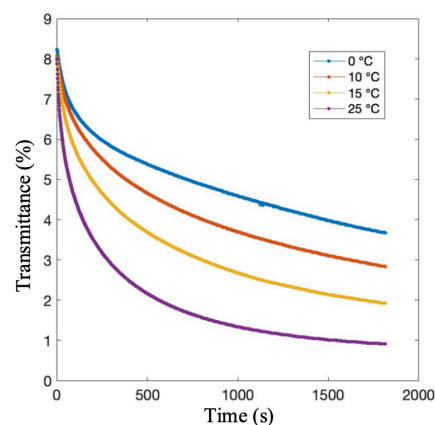


Fig. 2 Time-dependent change in transmittance during dehydrogenation at various temperatures.

## Reference

- 1) M. Ueno, et al., Proc. the 45th Jpn. Symp. Thermophys. Prop. B214 (October 28-30, 2024, Nagaoka.)
- 2) M. Avrami, J. Chem. Phys., 7, 1103 (1939).

# 水素化／脱水素化にともなう金属-半導体相変化による 光・電気・熱物性制御薄膜の開発 (3) : YMgH<sub>x</sub> 薄膜における反応速度の温度依存性解析

Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor  
phase-change caused by hydro-/dehydrogenations (3) :

Reaction kinetics on YMgH<sub>x</sub> films.

青学大理工<sup>1</sup> ○(M1)村上彰啓<sup>1</sup>, シューガイブン<sup>1</sup>, キムミンソク<sup>1</sup>, 鈴木正<sup>1</sup>, \*重里有三<sup>1</sup>

Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin Univ.<sup>1</sup>

°Akihiro Murakami<sup>1</sup>, Kaiwen Zhu<sup>1</sup>, Minseok. Kim<sup>1</sup>, Tadashi Suzuki<sup>1</sup>, \*Yuzo Shigesato<sup>1</sup>

\*E-mail: [yuzo@chem.aoyama.ac.jp](mailto:yuzo@chem.aoyama.ac.jp)

水素化／脱水素化反応により光、電気、熱物性を制御する機能が期待される調光ミラー薄膜に着目した。調光ミラー薄膜とは、水素化／脱水素化反応に伴い金属状態と半導体状態を可逆的にスイッチングできる薄膜である。これまで、反応前後における光学的、電氣的、熱的特性の変化が報告されている。特に Y-Mg 合金薄膜は 1 万回以上のスイッチングサイクルに耐える高スイッチング耐久性を有し、熱伝導率においても 6.1 倍の変化が報告されている調光ミラー材料である<sup>[1,2]</sup>。しかし、その反応過程に関しては十分に解明されていない。そこで本研究では Y-Mg 合金薄膜と YMgH<sub>x</sub> 薄膜を作製し、様々な温度条件下でガスクロミック方式による水素化/脱水素化反応を行い、諸物性の解析を行うことで反応プロセスを解明することを目的とした。

Y 組成 60 at.% の Y-Mg 合金ターゲットを用いて、H<sub>2</sub> 流量比 0, 35 % の反応性 dc マグネトロンスパッタ法により、全圧 1.0 Pa の Ar と H<sub>2</sub> の混合ガス雰囲気下で Y-Mg 薄膜と YMgH<sub>x</sub> 薄膜を膜厚 100 nm で成膜した。続けて大気開放せずに水素化／脱水素化反応の触媒として 5 nm の Pd 膜を成膜した。電気抵抗値測定用サンプルにはその端に電極として AgPd 膜 100 nm を成膜した。水素化反応の測定は、薄膜表面温度 15 °C から -10 °C の範囲で基板を冷却し、測定チャンバー内を約 0.1 気圧まで真空引きした後、水素 3 % 混合窒素ガスを流量 10 sLm で 1 気圧まで流入することで行った。水素化反応に関して得られた結果は、核の生成と結晶成長の段階を経て進行する相変化の速度論を包含した Johnson-Mehl-Avrami (JMA) の式  $X(t) = 1 - \exp(-kt^n)$ <sup>[3]</sup> で解析し、Avrami 指数と反応速度定数を算出した。

Fig.1.(a) には、各温度における水素曝露中の抵抗値変化を規格化した測定結果と、JMA の式によるフィッティング結果を示す。Fig.1.(b) には、Avrami 指数  $n$  の算出値を示す。速度定数  $k$  の温度依存性として、両薄膜ともに低温であるほど遅くなる傾向を確認した。各温度における速度定数から算出した活性化エネルギーを比較すると、YMgH<sub>x</sub> 膜の方が約 15 % 低い値を示した。

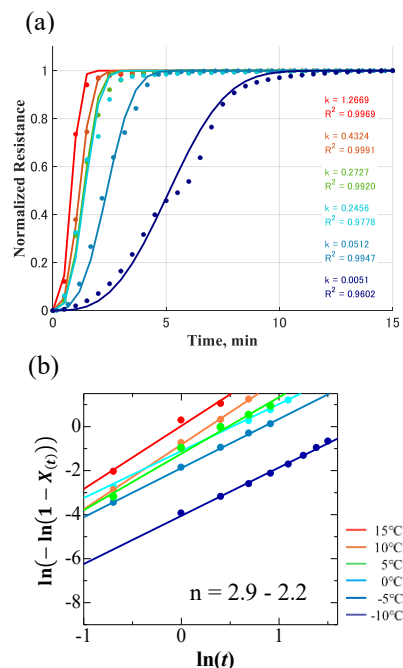


Fig. 1. (a) Reaction Kinetics constants estimated from the changes in resistance and the JMA theory, and (b) Avrami exponents. Derived from Avrami equation for the YMgH<sub>x</sub> film.

[1] K. Yoshimura, J. Vac. Soc. Jpn., Vol. 57, No. 3, pp. 84-90 (2014). [2] Y. Yamashita, Y. Shigesato, et al., Appl. Phys. Lett. 123, 232201 (2023). [3] J. Ma'lek, T. Mitsuhashi, J. Am. Ceram. Soc., 83, 2103 (2000).



水素化/脱水素化反応にともなう金属-半導体相変化による光・  
電気・熱物性制御薄膜の開発 (4):  
NiMgH<sub>x</sub> 薄膜における反応速度の温度依存性解析

Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor phase-change caused by hydro-/dehydrogenation reactions (4):  
Reaction kinetics on NiMgH<sub>x</sub> films.

青学大理工<sup>1</sup>

○(M1) 三野大<sup>1</sup>, シュー・ガイブ<sup>1</sup>, キム・ミンソク<sup>1</sup>, 鈴木正<sup>1</sup>, \*重里有三<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduate school of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

○M. Mino<sup>1</sup>, K. ZHU<sup>1</sup>, M. Kim<sup>1</sup>, T. Suzuki<sup>1</sup> and \*Y. Shigesato<sup>1</sup>

\*E-mail: [yuzo@chem.aoyama.ac.jp](mailto:yuzo@chem.aoyama.ac.jp)

Ni-Mg 合金薄膜は水素化脱水素化反応によって金属と半導体を可逆的に相変化が可能な調光ミラー薄膜材料である。八木ら<sup>1)</sup>の研究によると Ni-Mg 合金は金属状態の熱伝導率が半導体状態の 14 倍という値を示し、熱スイッチとして優秀な材料であることがわかっている。多くの調光ミラー材料は希土類金属を含んでいる。近年、中国の輸出規制の影響により希土類金属の価格が急激に高騰しているのに対し、Ni, Mg どちらの材料も比較的多く存在し供給が安定している。これら調光ミラー薄膜はさまざまな研究が行われてきたが、この水素化脱水素化反応の詳細なメカニズムは明らかになっていない。そこで私たちは水素化脱水素化反応速度の温度依存性解析を行うことで活性化パラメーターを算出し水素化脱水素化反応のより詳細なメカニズムを明らかにすることを目的とした。

測定試料は無加熱の石英基板に dc マグネトロンスパッタ法により、Mg 組成比 86 at.%、膜厚 100 nm で成膜時の水素流量比を 0, 5, 50 %と変化させて成膜した。その上に触媒として Pd を 5 nm 積層した。温度依存性解析用サンプルに関しては、アルカリフリーガラス基板に同条件で成膜し、電極として AgPd を部分的に 100 nm 積層した。温度依存性解析は 20°C から -10°C まで 5°C 間隔計 7 条件で電気抵抗値の経時変化を測定し、Johnson-Mehl-Avrami(JMA) の式<sup>2)</sup>を用いてフィッティングを行った。

図 1 は各作動温度で測定した電気抵抗値の経時変化である。その結果から Avrami 指数の値を見積もり (図 2)、JMA の式でフィッティングを行った。得られた速度定数を用いて、アレニウス、アイリングプロットを行い、活性化パラメーターを見積もった。

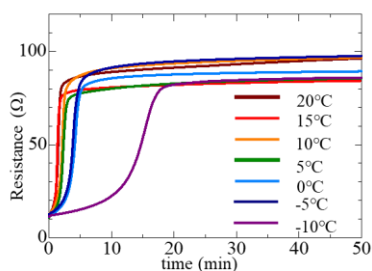


Fig 1. Time-dependent change of resistance for Ni-Mg alloy thin film with hydrogenation reaction

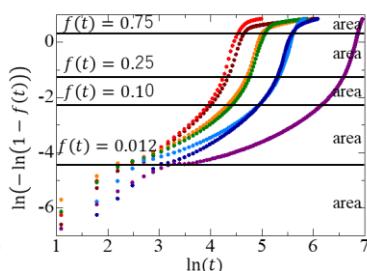


Fig 2. Linearized JMA plot determination of Avrami exponent each temperature

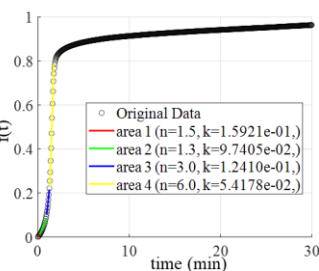


Fig 3. Fitting by JMA equation and calculated Reaction kinetic constant the Ni-Mg alloy thin film

## Reference

- 1) H. Yagi, Y. Shigesato, et al., Applied Physics Express 16, 095503 (2023).
- 2) Shirzad K, Viney C, J. R. Soc. Interface 20: 20230242, (2023)

# 水素化／脱水素化反応にともなう金属-半導体相変化による光・電気・熱物性制御薄膜の開発 (5): 水素化ガドリニウム薄膜の熱伝導率制御

## Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor phase-change caused by hydro-/dehydrogenation reactions (5): Thermal conductivity of $GdH_x$ films.

青学大理工<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>, 青学大理工機器分析センター<sup>3</sup>

°(M2)高橋 七瀬<sup>1</sup>, 平田 璃子<sup>1</sup>, 山下 雄一郎<sup>1,2</sup>, キム ミンソク<sup>1</sup>, 小口 有希<sup>3</sup>, 八木 貴志<sup>1,2</sup>, 竹歳 尚之<sup>1,2</sup>, \*重里 有三<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin Univ.

<sup>2</sup>NMIJ, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

<sup>3</sup>Center for Instrumental Analysis, College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin Univ.

°N. Takahashi<sup>1</sup>, R. Hirata<sup>1</sup>, Y. Yamashita<sup>1,2</sup>, M. Kim<sup>1</sup>, Y. Oguchi<sup>3</sup>, T. Yagi<sup>1,2</sup>, N. Taketoshi<sup>1,2</sup>, \*Y. Shigesato<sup>1</sup>

\*E-mail: yuzo@chem.aoyama.ac.jp

新たな熱流制御技術として、様々な外場や化学反応で高熱伝導率(ON 状態)と低熱伝導率(OFF 状態)を可逆的に切り替える熱伝導率スイッチ[1,2]が注目されている。調光ミラー薄膜は水素化／脱水素化反応に伴い高熱伝導の金属と低熱伝導の半導体を可逆的に制御する薄膜であり、Y-Mg は  $Ar+H_2$ (3 %)混合ガスまたは大気にさらすガスクロミック(GC)方式で制御した際、熱伝導率変化比が 4.6 倍[3]と報告されている。本研究では、Y-Mg より高熱伝導率(ON 状態)での電気伝導率が大きく[4]、より大きな熱伝導率変化が狙える  $GdH_x$ に着目し、GC 方式及び、電解液中で電気化学的に水素化／脱水素化反応を行うエレクトロクロミック(EC)方式にて制御した際の熱伝導率変化を明らかにすることを目的とした。

試料は、合成石英基板上に dc マグネトロンスパッタ法により、電極及び反射膜として Cr または Mo を成膜後、 $GdH_x$  膜を  $Ar+H_2$ (5 %)を用いて積層した。最表面には酸化防止及び触媒として Pd を積層した。GC および EC 方式により水素化／脱水素化反応を行い、熱伝導率測定方法であるサーモリフレクタンス(TDTR)測定を用いて as-depo.状態、水素化状態、脱水素化状態の 3 状態におけるサーモリフレクタンス位相信号をそれぞれ取得した[5]。Fig.1 に GC 及び EC 方式における TDTR 測定の概要図を、Fig. 2 に水素化／脱水素化反応に伴う熱伝導率変化を示す。どちらの制御方式でも、水素化／脱水素化反応に伴う大きな熱伝導率変化を確認した。

本研究は JSPS 科研費 23K26057 の助成を受けたものです。

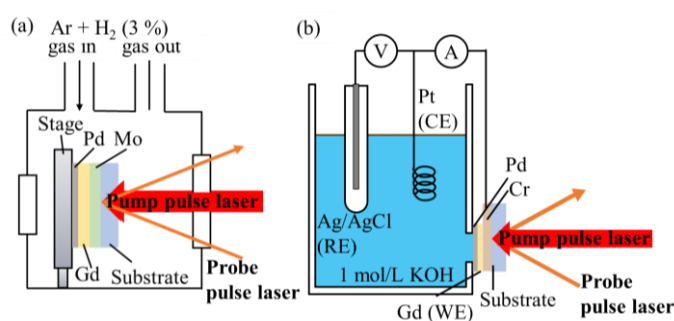


Fig. 1. Schematic diagram of RR-type TDTR measurement in (a) GC and (b) EC methods for  $GdH_x$  film.

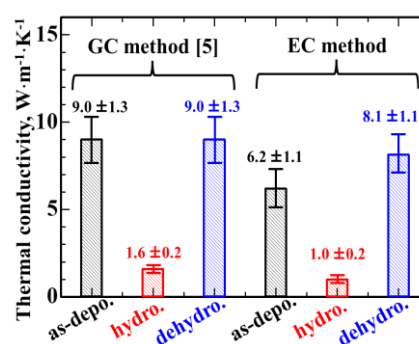


Fig. 2. Thermal conductivity of the  $GdH_x$  film at as-depo. and hydro-/dehydrogenated states.

## References

- [1] G. Wehmeyer et al., Appl. Phys. Rev. 4, 041304 (2017)., [2] J. Jia, Y. Shigesato et al., Adv. Func. Mater. 34, 2406667 (2024)., [3] Y. Yamashita, Y. Shigesato et al., Appl. Phys. Lett. 123, 232201 (2023)., [4] J. P. Burger et al., J. Less-Common Met., 103, 381-388 (1984)., [5] R. Hirata, Y. Shigesato et al., Int. J. Thermophys. 45, 43 (2024). <https://doi.org/10.1007/s10765-023-03322-y>

# 水素化／脱水素化反応にともなう金属-半導体相変化による光・電気・熱物性制御薄膜の開発(6)：水素化サマリウム薄膜の熱伝導率

Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor phase-change caused by hydro-/dehydrogenation reactions (6):

## Thermal conductivity of $\text{SmH}_x$ films

青学大理工<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>, 青学大理工分析センター<sup>3</sup>

○(M2) 山田皓太<sup>1</sup>, 山下雄一郎<sup>1,2</sup>, 上野美紀<sup>1</sup>, キムミンソク<sup>1</sup>, 小口有希<sup>3</sup>, 八木貴志<sup>1,2</sup>, 竹歳尚之<sup>1,2</sup>, \*重里有三<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin Univ.

<sup>2</sup>NMIJ, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

<sup>3</sup>Center for Instrumental Analysis, College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin Univ.

○K. Yamada<sup>1</sup>, Y. Yamashita<sup>1,2</sup>, M. Ueno<sup>1</sup>, M. Kim<sup>1</sup>, Y. Oguchi<sup>3</sup>, T. Yagi<sup>1,2</sup>, N. Taketoshi<sup>1,2</sup>, \*Y. Shigesato<sup>1</sup>

\*E-mail: [yuzo@chem.aoyama.ac.jp](mailto:yuzo@chem.aoyama.ac.jp)

近年、バッテリーや電子デバイスの熱マネジメントに利用が期待される技術として、熱伝導率を変化させることができる熱伝導率スイッチが注目されている[1,2]。金属-半導体相変化では、金属状態の自由電子、半導体状態のフォノンといった主要熱輸送キャリアが切り替わるため、熱伝導率が変化する。調光ミラー薄膜[3]は水素化(半導体)状態と脱水素化(金属)状態を可逆的に制御でき、熱伝導率スイッチとして制御することができると報告されてきた[4-6]。熱伝導率スイッチを制御する方式として水素ガスに曝露するガスクロミック(GC)方式と電解液中で電位を印加するエレクトロクロミック(EC)方式があるが、本研究では両方式を用いた。

調光ミラー薄膜の Sm は、Mg と合金化することなしに水素化・脱水素化反応によって半導体状態の  $\text{SmH}_3$  と金属状態の  $\text{SmH}_2$  を可逆的に変化できる。また、優れたサイクル耐久性とスイッチ速度の速さが報告されているため[7]、熱伝導率スイッチとして実用化が期待される。

dc マグネトロンスパッタ法を用いて、Pd/ $\text{SmH}_x$ /Mo or Cr を合成石英基板上に作製した。Mo(GC)あるいはCr(EC)はサーモリフレクタンス測定の反射膜として用い、また、体積変化による膜へのダメージを抑えるために  $\text{Ar}+\text{H}_2(\text{H}_2:15\%)$  の反応性ガスを用いて  $\text{SmH}_x$  を成膜し、酸化防止と水素化・脱水素化の触媒として膜厚 5 nm の Pd を最表面に積層した。

Fig.1 に水素化状態、脱水素化状態でのサーモリフレクタンス位相信号を示す。GC 方式、EC 方式のどちらにおいても脱水素化状態の信号と比較して、水素化状態の信号の減衰速度は遅い。そのため、水素化状態と脱水素化状態で熱伝導率が変化していることが示唆される。両方式での各状態における熱伝導率の詳細は当日報告する。

## 謝辞

本研究は JSPS 科研費 23K26057 の助成を受けたものです。

## Reference

- [1] G. Wehmeyer et al., Appl. Phys. Rev. 4, 1–32 (2017). [2] J. Jia, Y. Shigesato et al., Adv. Func. Mater. 34, 2406667 (2024). [3] J. N. Huiberts et al., Nature Vol. 380, No.6571, 231 (1996). [4] H. Yagi, Y. Shigesato, et al. 2023 Appl. Phys. Express 16 095503 (2023). [5] Y. Yamashita, Y. Shigesato, et al. 2023 Appl. Phys. Lett. 123, 232201 (2023). [6] R. Hirata, Y. Shigesato, et al. Int. J. of Thermophys., 45, 43 (2024). <https://doi.org/10.1007/s10765-023-03322-y> [7] P. Kumar, L.K. Malhotra, Appl. Surf. Sci., 236, 461-466 (2004).

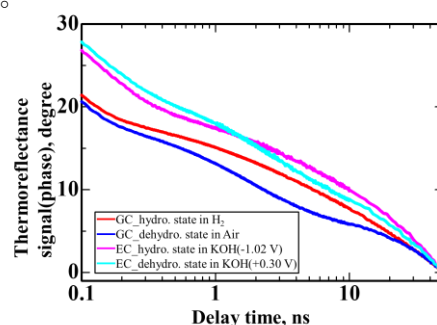


Fig. 1. Thermoreflectance phase signals of  $\text{SmH}_x$  films at the hydrogenated, and dehydrogenated states.

**水素化／脱水素化反応にともなう金属-半導体相変化による  
光・電気・熱物性制御薄膜の開発 (7) :  
ガスクロミック方式による Pd 担持 Ti-Mg 合金薄膜の熱物性制御**  
**Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor  
phase-change caused by hydro-/dehydrogenation reactions (7):  
Thermal conductivity of Pd-catalyzed Ti-Mg alloy films controlled by gasochromic methods.**

青学大理工<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>

○(M1) 青山実夢<sup>1</sup>, 山下雄一郎<sup>1,2</sup>, 八木貴志<sup>1,2</sup>, キムミンソク<sup>1</sup>, 小口有希<sup>1</sup>, 竹歳尚之<sup>1,2</sup>,  
\*重里有三<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduate school of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

<sup>2</sup>NMIJ, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

○M. Aoyama<sup>1</sup>, Y. Yamashita<sup>1,2</sup>, T. Yagi<sup>1,2</sup>, M. Kim<sup>1</sup>, Y. Oguchi<sup>1</sup>, N. Taketoshi<sup>1,2</sup> and \*Y. Shigesato<sup>1</sup>

\*E-mail: [yuzo@chem.aoyama.ac.jp](mailto:yuzo@chem.aoyama.ac.jp)

熱制御技術は様々なデバイスの熱設計やエネルギー高効率化などに関わる技術として注目されている。本研究では熱伝導率スイッチデバイス<sup>[1,2]</sup>としての機能が期待される調光ミラー薄膜に注目した。調光ミラー薄膜とは、水素化・脱水素化反応に伴い半導体状態と金属状態を可逆的に切り替えることができる薄膜である。本研究では、元素戦略的観点からも重要である豊富な元素で構成されており、良好なスイッチング特性を示す Ti-Mg 合金に着目した。スパッタリング法により成膜し、Pd 触媒を表面に担持し水素ガスに暴露することで水素化を行うガスクロミック方式による水素化を行った。大気中の測定に加えて水素雰囲気中の in-situ 測定を実施し、水素化・脱水素化反応に伴う熱伝導率変化をあきらかにすることを目的とした。

測定試料は無加熱の合成石英基板に dc マグネトロンスパッタ法により反射膜として膜厚 100 nm の Mo を成膜後、rf マグネトロンスパッタ法により Mg 組成比 70 at.%、膜厚 300 nm の Ti-Mg 層と触媒層として膜厚 5 nm の Pd 層を積層して作製した。雰囲気制御チャンバーを用いて in-situ 裏面加熱・裏面測温型 (RR 型) パルス光加熱サーモリフレクタンス測定により、位相信号を取得し熱物性の解析を行った。Fig.1 に RR 型パルス光加熱サーモリフレクタンス測定の概要図を示す。Fig.2 に各状態において測定した熱伝導率と Wiedemann-Franz 則(WFL)から自由電子による熱伝導率を見積もった結果を示す。水素化状態から脱水素化状態にかけて熱伝導率変化は約 6 倍であった。本研究は JSPS 科研費 23H01362 の助成を受けて行われた。

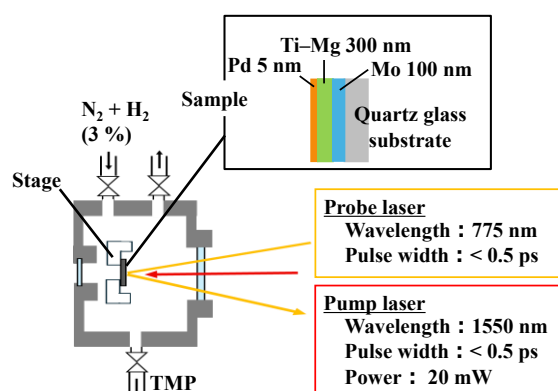


Fig.1 Schematic diagram of RR-type time-domain thermoreflectance measurement for a Pd/Ti-Mg/Mo sample.

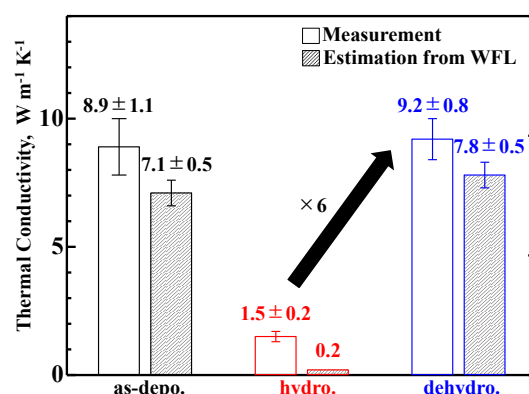


Fig.2 Thermal conductivities and estimated thermal conductivities from WFL for the Ti-Mg alloy film.

## References

- 1) T. Swoboda et al, Adv. Electron. Mater. 7, 2000625 (1-28) (2021).
- 2) J. Jia, Y. Shigesato et al., Adv. Func. Mater. 34, 2406667 (2024)



# 水素化／脱水素化反応にともなう金属-半導体相変化による 光・電気・熱物性制御薄膜の開発 (8) : Pd を担持した Mg 並びに Y-Mg 合金の電気化学的操作による水素 化／脱水素化反応

Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor phase change caused by hydro-/dehydrogenation reactions (8) :

Pd-catalyzed Mg and Y-Mg alloy films controlled by electrochemical methods

青学大理工<sup>1</sup>

○(M1)長根周星<sup>1</sup>, キム ミンソク<sup>1</sup>, 小口有希<sup>1</sup>, \*重里有三<sup>1</sup>

Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin Univ.<sup>1</sup>,

°S. Nagane<sup>1</sup>, M. Kim<sup>1</sup>, Y. Oguchi<sup>1</sup>, \*Y. shigesato<sup>1</sup>

\*E-mail: [yuzo@chem.aoyama.ac.jp](mailto:yuzo@chem.aoyama.ac.jp)

水素エネルギー社会の実現に向けて、水素を可逆的に吸蔵・放出できる材料の開発がおこなわれている。中でも Mg は、高い理論水素吸蔵量 (7.6 wt%) と資源の豊富さから有望な水素吸蔵材料として注目されてきた<sup>(1)</sup>。しかし、Mg 単体での水素化／脱水素化反応は熱力学的・速度論的に不利であり、高温を要することや反応速度の遅さが実用化の障壁となっている。そこで本研究では、まず Mg 薄膜の水素化／脱水素化反応を解析した。次いで Mg と Y の合金化である Y-Mg 薄膜の水素化反応を解析し、Y の効果を調べた。

Mg 薄膜と Y-Mg 薄膜はそれぞれ Mg ターゲット、Y-Mg ターゲット(Y: 60 at. %)を用いて dc マグネトロンスパッタ法により、無加熱の ITO 膜付きソーダライムガラス基板上に成膜した。成膜条件としてはプロトン注入容量で最適化し、Mg 成膜時の全圧は 3.0 Pa、Y-Mg 成膜時の全圧は 1.0 Pa で行った。スパッタガスとして Ar を用い、反応性ガスとして水素を用いて反応性スパッタ成膜を行った。Mg 薄膜と基板の間には付着力向上のために Pd の下地を 2 nm、最表面には水素化反応の触媒と酸化保護のために Pd を 5 nm の膜厚で成膜した。Y-Mg 薄膜は付着力向上のため膜厚 2 nm の Cr を Y-Mg 膜の下地に成膜した。また Mg、Y-Mg 薄膜のどちらも Pd と Cr は大気開放することなく、真空中で積層した。これらの薄膜に対して X 線回折、1 mol/L KOH 中でのサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定と in-situ 透過率測定を行い、水素化／脱水素化反応性を解析した。

Fig. 1 に同じ掃引速度で行った Mg 薄膜と Y-Mg 薄膜の CV 測定の結果を示す。Mg に比べて Y-Mg の方が大きな容量を示した。構造や物性に関する詳細は当日報告する。

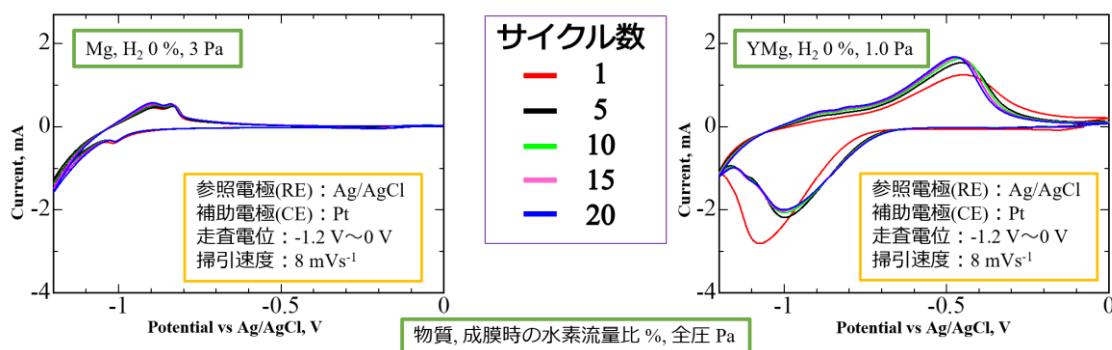


Fig. 1 Cyclic voltammetry (CV) of (a) Mg thin film and (b) Y-Mg thin film

Reference (1) H. Uesugi et al., Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 60, No. 11 (2010) pp. 615.

## 水素化／脱水素化反応にともなう金属-半導体相変化による光・電気・熱物性 制御薄膜の開発 (9) :

### NiO, NdNiO<sub>3</sub> 薄膜の電気化学的手法による物性制御

Control of optical, electrical and thermal properties of the thin films by metal-semiconductor  
phase-change caused by hydro-/dehydrogenation reactions (9) :

NiO and NdNiO<sub>3</sub> film properties controlled by electrochemical method.

青学大理工

○(M1) 岡本 晏, 池田果歩, キム・ミンソク, 小口有希, \*重里有三

Graduate school of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

○A. Okamoto, K. Ikeda, M. Kim, Y. Oguchi and \*Y. Shigesato

\*Corresponding author: [yuzo@chem.aoyama.ac.jp](mailto:yuzo@chem.aoyama.ac.jp)

ネオジウム酸化ニッケル(NdNiO<sub>3</sub>)は電子間相互作用が大きい強相関酸化物であり、金属-絶縁体相転移を起こすことで知られている。電解液中で電気化学的にプロトン注入を行うと、プロトンとともに電子が取り込まれ、Ni イオンは Ni (III) から Ni (II) に変化する。このとき NdNiO<sub>3</sub> が着色状態から消色状態へ変化するとともに、透過率が上昇し、電気伝導率が低下する<sup>1)</sup>。光学物性や電気物性を制御することでエレクトロクロミック材料としてスマートウィンドウなどへの応用が期待される<sup>2)</sup>。また、水素化／脱水素化反応により熱伝導率の大幅な変化が見込まれる。熱伝導率が高い状態と低い状態を制御する熱伝導率スイッチは、熱エネルギー変換システムなどの現代テクノロジーにおいて重要な要素である<sup>3)</sup>。一方 NiO は高い着色効率をもつ酸化発色型エレクトロクロミック材料であるが、NdNiO<sub>3</sub> と比較して酸化還元反応に伴う電気伝導率の変化が小さい<sup>4)5)</sup>。本研究では RF マグネトロンスパッタリングにより NiO 薄膜、NdNiO<sub>3</sub> 薄膜を作製し、電気化学的なプロトン注入による金属-絶縁体相転移に伴う光学物性、電気物性の変化を明らかにした。

石英ガラス基板上に高い耐熱性をもつ透明電極として Sb ドープ SnO<sub>2</sub> (ATO) を作製し、その上に NdNi (Nd:Ni=1:1) 合金ターゲットを用いて NdNiO<sub>3</sub> 薄膜を、Ni 金属ターゲットを用いて NiO 薄膜を、全圧 3.0 Pa、酸素流量比 60 % においてそれぞれ作製した。NdNiO<sub>3</sub> 薄膜は 500 °C で 5 時間大気焼成を行うことで結晶化させた。その後 1 mol/L KOH 溶液中で電気化学的にプロトン注入を行い、水素化前、水素化状態、脱水素化状態における NdNiO<sub>3</sub> 薄膜と NiO 薄膜の物性解析を行った。

図 1 は NdNiO<sub>3</sub> 薄膜における X 線光電子分光法(XPS)の結果を示している。Ni (II) に注目すると、水素化反応により増加し、脱水素化反応により減少した。一方図 2 に示したように、NiO 薄膜においては Ni (II) と Ni (III) どちらも変化が見られなかった。NiO 薄膜と NdNiO<sub>3</sub> 薄膜についてその他の光学的、電気的解析結果の詳細は当日報告する。

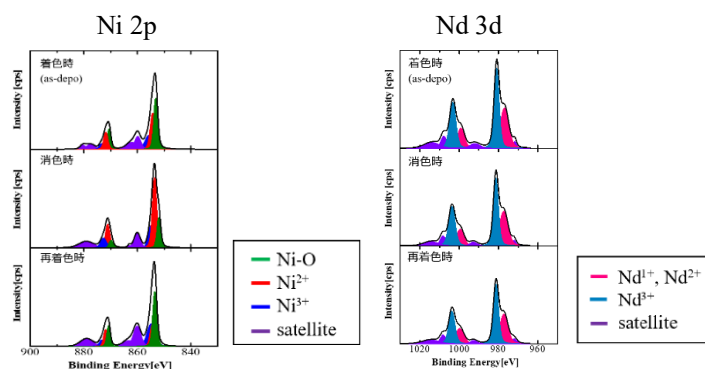


Fig.1. Ni 2p and Nd 3d XPS spectrum for the NdNiO<sub>3</sub> films before and after the proton injections

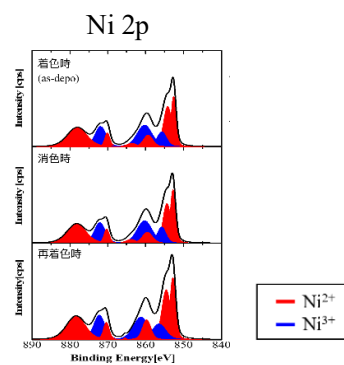


Fig.2. Ni 2p XPS spectra for the NiO films before and after the proton injections

References 1) Y. Sun et al., ACS Appl. Electron. Mater. 2021, 3, 1719-1731. 2) P. Yoo et al., Molecular Systems Design and Engineering, 3 (2018). 3) G. Wehmeyer et al., Appl. Phys. Rev. 4, 041304 (2017). 4) S. Yamada et al., Journal of Applied Physics, 63 (1988) 2116. 5) T. Kubo, Y. Shigesato et al., J. Electrochem. Soc., 156 (2009) 629.

6 Thin Films and Surfaces | Poster presentation : 6.5 Surface Physics, Vacuum

## **[9a-P03-1~6] 6.5 Surface Physics, Vacuum**

[9a-P03-1]

A Study of the Fabrication of Superhydrophobic Aluminum Oxide Thin Films by Plasma Immersion Lattice Target Sputtering Method

Tsubasa Sano<sup>1</sup>, Yuuki Yamasaki<sup>1</sup>, Hazuo Watanabe<sup>1</sup>, Masamichi Naitoh<sup>1</sup>, Tomonori Ikari<sup>2</sup>  
(1.Kyushu Inst. of Tech., 2.NIT, Ube College)

---

[9a-P03-2]

Formation of Pt nanoparticles in ionic liquids with annealing temperature

Hayato Otani<sup>1</sup>, Shoki Sano<sup>1</sup>, Miki Watanabe<sup>1</sup>, Masamichi Naitoh<sup>2</sup>, Tomonori Ikari<sup>1</sup>  
(1.National Inst. Tech., Ube College, 2.Kyushu Inst. of Tech.)

---

[9a-P03-3]

A Study on Initial Thermal Oxidation of SiC(0001) by Core-level Photoemission

Shota Ito<sup>1</sup>, Ryoya Katayama<sup>1</sup>, Yoshiharu Enta<sup>1</sup> (1.Hirosaki Univ.)

---

[9a-P03-4]

Preparation of Antiferromagnetic Probe for Exchange Interaction Force Measurement by Using NC-AFM

Hidehiro Jonai<sup>1</sup>, Kahuku Riku<sup>1</sup>, Okubo Takaki<sup>1</sup>, Subagyo Agus<sup>1</sup>, Sueoka Kazuhisa<sup>1</sup>  
(1.Graduate School of IST, Hokkaido Univ.)

---

[9a-P03-5]

Surface Structure Analysis of  $\alpha$ -MnTe Obtained by High Temperature Deposition

Shogo Kakimoto<sup>1,2</sup>, Shota Awaduhara<sup>1,2</sup>, Masashi Kuwahara<sup>2</sup>, Kunio Okimura<sup>3</sup>, Joe Sakai<sup>4</sup>, Satoshi Katano<sup>1</sup> (1.Toyo Univ., 2.AIST, 3.Tokai Univ., 4.Toshima Mfg. Co.,Ltd)

---

[9a-P03-6]

Research on CAICISS simulation for analysis of ultra-thin surface layers

Mitsuhiro Katayama<sup>1</sup>, Yoshinobu Otani<sup>1</sup>, Tatsuki Wakazaki<sup>1</sup> (1.Graduate School of Engineering, Univ. Osaka)

---

# プラズマ浸漬格子ターゲット法による超撥水性酸化アルミニウム薄膜作製に関する研究

## A Study of the Fabrication of Superhydrophobic Aluminum Oxide Thin Films by Plasma Immersion Lattice Target Sputtering Method

九工大院工<sup>1</sup>, 宇部高専<sup>2</sup>

(M1)佐野 翼<sup>1</sup>, (M2)山崎悠生<sup>1</sup>, (D2)渡邊初男<sup>1</sup>, ◯内藤正路<sup>1</sup>, 碓 智徳<sup>2</sup>

Kyushu Inst. of Tech.<sup>1</sup>, NIT, Ube College<sup>2</sup>

Tsubasa Sano<sup>1</sup>, Yuuki Yamasaki<sup>1</sup>, Hazuo Watanabe<sup>1</sup>, ◯Masamichi Naitoh<sup>1</sup>, Tomonori Ikari<sup>2</sup>

E-mail: naitoh@ele.kyutech.ac.jp

### 【諸言】

撥水膜は防汚性や洗浄性の用途で幅広く研究がなされている。撥水膜の作製について多くの研究がなされているが、スパッタリング法を用いた場合、緻密で硬質な成膜が可能である。しかし基板にダメージを与えたり、膜質の特性が変化するという点にも注意が必要である。

酸化アルミニウムは、化学的不活性、ガラス基板への良好な接着、広い波長範囲にわたる透明性、機械的強度、高い熱伝導率および高い誘電率などの多くの特性があり、広く研究されている。本研究では基板表面へのプラズマダメージを軽減できるプラズマ浸漬格子ターゲット(Plasma Immersion Lattice Target Sputtering, PILTS)法を用いて超撥水性酸化アルミニウム薄膜作製に関する研究を行った。

### 【実験方法】

PILTS 法の概略図を Fig. 1 に示す。この方法では、熱フィラメントと円筒アノードから成る熱電子励起柱状プラズマ内に格子ターゲットを置くと、格子ターゲットがアースのときは基板はプラズマに包まれるが、格子ターゲットに負電圧を印加するとスパッタ粒子と中性粒子による基板表面での薄膜作製と基板表面改質が同時にできる。

### 【実験結果】

酸化アルミニウム薄膜について、紫外線照射によって濡れ性が向上することが知られている[1]。これを踏まえて、本実験装置で作製した酸化アルミニウム薄膜（膜厚 36 nm）について、デシケータ内で7日以上経過後に接触角を測定した後、真空中に戻してプラズマに曝した。その時、基板に通電加熱は行わず、ターゲット電圧はアース電位にした。プラズマ曝露時間は1分と5分とした。プラズマ曝露前の接触角はそれぞれ 131° と 135° であった。

Fig. 2 はプラズマ曝露後における接触角の経時変化である。Fig. 2 より、曝露時間が1分、5分とも、大気中に曝した直後の接触角は曝露前と比べて下

がり、それぞれ 55° と 0° になっていることがわかる。また、時間が経過するごとに接触角は大きくなっているが、プラズマ曝露時間が5分の方が接触角の増加割合は小さく、プラズマ曝露量によって接触角の増加が抑えられるということがわかった。

プラズマ発生時に生ずる紫外線により、あるいはプラズマ照射による直接的な影響により、表面の吸着ガス成分（水や炭化水素など）が取り除かれ本来の親水性が回復して濡れ性が向上し、結果としてプラズマ曝露後に接触角が減少したと考えられる。

### 【参考文献】

- [1] 竹内雅人, G. Martra, S. Coluccia, 安保正一 : 表面科学 30, 148 (2009).

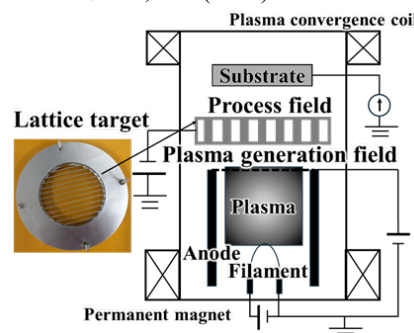


Fig. 1. Schematic illustration of PILTS system.

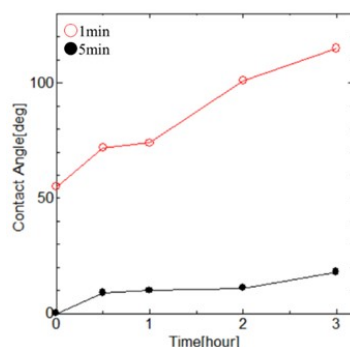


Fig. 2. Contact angles on the substrates with plasma exposure of 1 min and 5 min as a function of exposure time in atmosphere.



## 加熱温度に伴うイオン液体中の Pt ナノ粒子の形成

### Formation of Pt nanoparticles in ionic liquids with annealing temperature

宇部高専<sup>1</sup>, 九工大院<sup>2</sup>

○(B)大谷 勇人<sup>1</sup>, (B)佐野 翔輝<sup>1</sup>, 渡邊 美紀<sup>1</sup>, 内藤 正路<sup>2</sup>, 碓 智徳<sup>1</sup>

National Inst. Tech., Ube College<sup>1</sup>, Kyushu Inst. of Tech.<sup>2</sup>

°Hayato Otani<sup>1</sup>, Shoki Sano<sup>1</sup>, Miki Watanabe<sup>1</sup>, Masamichi Naitoh<sup>2</sup>, Tomonori Ikari<sup>1</sup>

E-mail: ap50310oh@ms.ube-k.ac.jp

#### 1. はじめに

表面への吸着や脱離といった化学反応を促進する触媒効果に関する研究が進められている。触媒効果では遷移金属元素が用いられており、化学気相成長法によるカーボンナノチューブ(CNT)などの材料の形成においても遷移金属元素のナノ粒子が利用され、このナノ粒子の形状がCNTの直径などの物性に影響を与えている[1]。そのため、ナノ粒子の形状や密度などの形成過程の解明が非常に重要である。さらに、大気下におけるナノ粒子形成では、酸素などの異種原子の混入が考えられるため、純度や構造において均一化に課題がある。そこで、本研究ではナノ粒子の形成場としてイオン液体の活用に注目した。イオン液体はイオン伝導性や不揮発性といった特徴に加えて、イオン液体へ金属蒸着を行うことで金属ナノ粒子の形成場として活用できることが分かっている[2]。以上より、純度が高く形状が制御された遷移金属ナノ粒子の形成を目指し、大気下での加熱温度の変化に伴うイオン液体表面での遷移金属元素の挙動と基板表面状態を調べた。

#### 2. 実験方法

Si や SiC 基板に対して、イオン液体([EMIm]Tf<sub>2</sub>N)を滴下し、マグネトロンスパッタリング装置にて白金(Pt)を膜厚 40 [nm]まで蒸着した。膜厚を変えた試料を、大気下にて 600 [°C]まで加熱し、各温度変化に伴う表面構造を走査型電子顕微鏡(SEM)や原子間力顕微鏡(AFM)により観察し、エネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)により元素分析を行い、表面の電子状態を X 線光電子分光法によって観測した。

#### 3. 実験結果

Fig. 1 に Pt 膜厚 20 [nm]/Si 基板を 600 [°C]で加熱した際の SEM による観察結果を示した。粒子径が 30~100 [nm]程度のナノ粒子の形成を確認した。大きさにばらつきはあるが、より低い加熱温度での基板表面状態とは異なり、高密度で高分散して形成されていることが分かった。発表では、イオン液体の滴下量は共通として、Pt の蒸着量(40 [nm]まで)と加熱温度(600 [°C]まで)の変化に伴う Pt ナノ粒子の挙動について報告する。

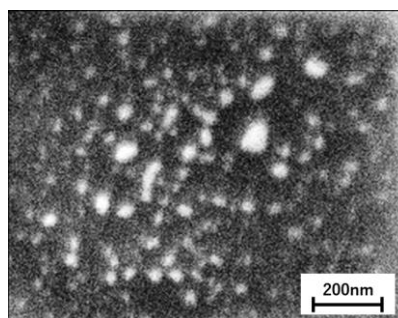


Fig. 1 SEM image on Pt20nm/Si substrate: 5 [keV], ×100000.

#### 参考文献

- [1] 上村一平 等, 表面科学, 31(10), 551-553 (2010).
- [2] 桑畑進 等, Electrochemistry, 81(8), 635-640 (2013).

# 内殻準位光電子分光による SiC(0001)表面の初期熱酸化解析

## A Study on Initial Thermal Oxidation of SiC(0001) by Core-level Photoemission

弘大院理工     °伊東翔太、片山遼耶、遠田義晴

Hirosaki Univ.     °Shota Ito, Ryoya Katayama, Yoshiharu Enta

E-mail: h25ms101@hirosaki-u.ac.jp

**はじめに** SiC 表面上のゲート絶縁膜としての SiO<sub>2</sub> 膜の形成は、未だ課題が多い状況である。我々はこれまでに、内殻準位光電子分光により SiC 表面の初期熱酸化に関し、酸化前の表面状態の違いにより酸化反応が促進・抑制されること、酸化の passive・active 反応が理論予想とほぼ合致することなどを報告した[1]。今回は、酸化前表面状態の違い、基板面方位 (Si 面と C 面) の影響、酸素圧力の効果等、様々な酸化条件での初期熱酸化を実施し、内殻準位光電子分光により詳細に解析した結果を報告する。

**実験方法** 用いた SiC 基板は化学研磨処理した 4H-SiC(0001)Si 面と(000 $\bar{1}$ )C 面である。Si 面では真空加熱により、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 、 $6\sqrt{3}\times6\sqrt{3}$ 、およびグラフェン層表面を作製、C 面ではグラフェン層が形成される前後の温度で真空加熱を行い、試料表面を準備した。X 線光電子分光(XPS)により O<sub>2</sub> による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、Doniach-Šunjić 関数を含む Voigt 関数によりスペクトル解析を行った。酸化温度は、850~1050°C、酸素圧力は 10<sup>-2</sup> と 10<sup>-4</sup> Pa、酸化時間は 3 時間まで様々な条件で酸化を行った。

**実験結果** 図 1 は SiC(0001)Si 面の酸化前後での内殻準位スペクトルの一例である。酸化前の表面は 1050°C、約 10 分の真空加熱により、Si 脱離で生じたグラフェン構造に近い C バッファー層が形成され  $6\sqrt{3}\times6\sqrt{3}$  周期になっている。この構造による化学シフト成分が C 1s の 285-286 eV 付近の S1, S2 成分として観測されている(a)。この表面を O<sub>2</sub> 圧力 10<sup>-2</sup> Pa (c) 950°C で 3 時間酸化すると、Si 2p に明確な SiO<sub>2</sub> 成分が見られ、C 1s は S1, S2 が消失しほぼバルク成分のみになっており、このことから表面には SiO<sub>2</sub> 層以外形成されていないことがわかる。一方、(b) 900°C では同程度の SiO<sub>2</sub> がみられるが、C 1s に余剰 C によると考えられる C 層成分も観測され、(d) 1000°C では C 層成分がより明確になっている。図には示していないが、O<sub>2</sub> 圧力を 10<sup>-4</sup> Pa にすると、950°C 酸化で、(d)で示した 1000°C 酸化以上の強い C 層成分が観測された。したがって、余剰 C の無い SiO<sub>2</sub> 膜形成には、酸化条件の最適化が不可欠である。

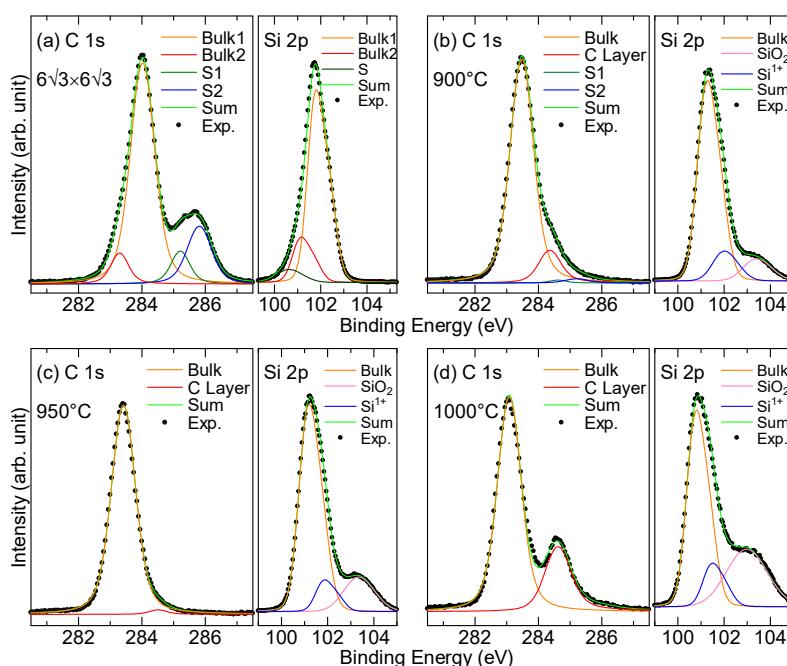


Fig. 1 Core-level XPS spectra of C 1s and Si 2p for (a)  $6\sqrt{3}\times6\sqrt{3}$  and (b)-(d) oxidized surfaces at (b) 900°C, (c) 950°C, and (d) 1000°C, respectively.

[1] 第85回応用物理学会  
秋季学術講演会2024年9  
月、第72回応用物理学会春  
季学術講演会2025年3月

## 非接触原子間力顕微鏡のための Cr 探針の作成

### Preparation of Antiferromagnetic Cr Tip for non-contact AFM

北海道大学情報科学院

城内英大, 加福陸, 大久保貴生, スバギョアグス, 末岡和久

Graduate School of Information Science and Technology, Hokkaido Univ.

H. Jonai, R. Kafuku, T. Okubo, A. Subagyo and K. Sueoka

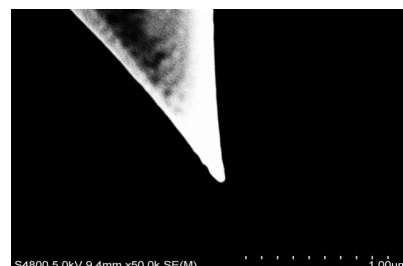
E-mail: [jonai.hidehiro.k9@elms.hokudai.ac.jp](mailto:jonai.hidehiro.k9@elms.hokudai.ac.jp)

スピントロニクスや高密度磁気記録技術の発展に伴い、磁性体表面や界面の微小領域における物性の測定・理解の重要性が高まっている。これらの領域における電子状態はバルクとは異なる特性を示すことが多く、特に、表面についてはプローブ顕微鏡を用いた直接的な構造や電子状態の測定・解析が可能であるため、磁性体表面物性に関する研究も多く報告されている[1]。導電性のある表面についてはスピン偏極走査型トンネル顕微鏡 (SP-STM) が有用であるが、磁気短距離相互作用が検出可能な探針を用いた非接触型原子間力顕微鏡 (NC-AFM) は SP-STM と相補的な測定が可能であると期待されており、強磁性体探針や反強磁性体探針による磁性体表面や磁性体ナノ構造の観察の試みがなされている[2][3]。

磁気短距離相互作用の検出には、in-situ で Si 探針上に磁性体の薄膜を形成した探針が利用されており[3]、試料表面との長距離磁気双極子相互作用の影響が小さいと期待される反強磁性体として Cr などが用いられている。Gao らは、Cr 探索先端構造と分極状態の関係など、詳細な検討も行っている[5]。In-situ で探針に磁性体を蒸着する場合、カンチレバーの振動特性への影響を避けるために膜厚を薄くする必要がある、数 nm 程度とされる[5]。一方、膜厚を厚くし結晶性を高めた方がバルク的な性質が反映されやすい。著者らは SP-STM に用いる反強磁性体探索針として、Si 基板上に膜厚 100nm の Cr 薄膜を形成し、これを加工することによって探針化することを試みてきた。本研究ではこれを同じ条件で Si 探針上に成膜した Cr 薄膜を用いて、NC-AFM 磁気短距離相互作用を検出するための Cr/Si 探針を作成した。カンチレバーも含めて Cr を蒸着すると、共振周波数が 6%減少し、Q 値が 1/4 程度に減少してしまうため、探針先端周辺部のみに Cr が蒸着されるように工夫する必要がある。本研究ではその詳細を述べ、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面の観察を試みた結果について報告する。 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面では探針先端の分極状態によって異なるコントラストが得られると期待されるため[6]、探針先端部の結晶状態も評価できると期待している。

#### 参考文献

- [1] A. Schwarz et al., *Nano Today*, **3**, 28 (2008).
- [2] R. Schmidt et al., *Phys. Rev. Lett.* **106**, 257202 (2011)
- [3] Y. Adachi et al., *Nanoscale Horiz.*, Advance Article (2025).
- [4] H. Hosoi et al., *Nanotechnology*, **15**, 505 (2004).
- [5] Gao, DZ et al., *ACS NANO*, **8**, 5339 (2014).
- [6] T. Mizuno et al., *JJAP*, **51**, 08KB03 (2012).



## 高温成膜によって得た $\alpha$ -MnTe の表面構造解析

### Surface Structure Analysis of $\alpha$ -MnTe Obtained by High Temperature Deposition

東洋大理工<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>, 東海大工<sup>3</sup>, 豊島製作所<sup>4</sup> ○(M1) 柿本 翔吾<sup>1,2</sup>, 栗津原 奨太<sup>1,2</sup>,

桑原 正史<sup>2</sup>, 沖村 邦雄<sup>3</sup>, 坂井 穰<sup>4</sup>, 片野 諭<sup>1</sup>

Toyo Univ.<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>, Tokai Univ.<sup>3</sup>, Toshima Mfg. Co., Ltd<sup>4</sup> ○Shogo Kakimoto<sup>1,2</sup>,

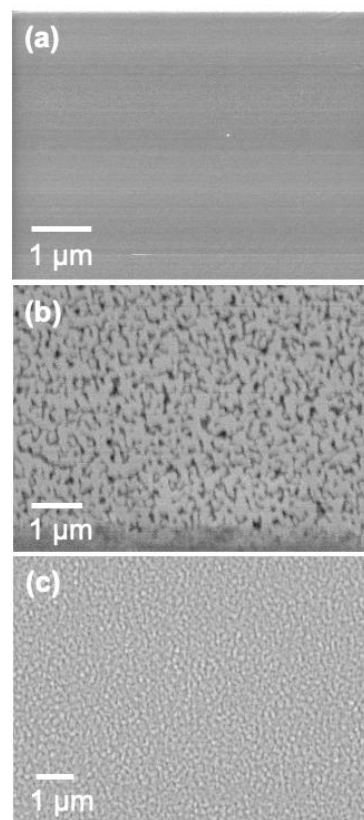
Shota Awaduhara<sup>1,2</sup>, Masashi Kuwahara<sup>2</sup>, Kunio Okimura<sup>3</sup>, Joe Sakai<sup>4</sup>, Satoshi Katano<sup>1</sup>

E-mail: s36D02500084@toyo.jp

MnTe は外部刺激によって、複数の結晶相間で相転移を示す相転移材料として注目されている。相転移に伴い、MnTe は大きな抵抗変化を示すことから相変化メモリなどへの応用が期待されている。MnTe を室温で成膜すると $\beta$ 相の MnTe ( $\beta$ -MnTe) が得られ、さらにその基板を加熱処理すると $\alpha$ 相の MnTe ( $\alpha$ -MnTe) が得られる。しかしながら、この相変化に伴い体積が 20%ほど収縮することが知られており、成膜された $\beta$ -MnTe の加熱処理によって均一な $\alpha$ -MnTe 薄膜を得ることができない。我々は、高温に保持した基板に MnTe を成膜することで均一な $\alpha$ -MnTe 薄膜が得られることを見いだした。本発表では、加熱成膜によって得た MnTe 薄膜の構造を X 線回折法 (XRD) と走査電子顕微鏡 (SEM) で評価した結果について報告する。

RF マグネトロンスパッタ法を用いて Si 基板上に膜厚 200 nm の MnTe 薄膜を作製した。成膜温度は室温から 600 °C の範囲である。MnTe の酸化を抑制するために、保護膜 (膜厚 100 nm の SiO<sub>2</sub>) を MnTe 上に成膜した。

室温下で成膜した MnTe の XRD パターンには、 $\beta$ -MnTe に帰属される回折ピークが 24° 付近に出現した。SEM 観察から、その  $\beta$ -MnTe 薄膜は凹凸の少ない均一な表面構造を示すことがわかった (Fig. 1(a))。この  $\beta$ -MnTe 薄膜を大気中で加熱処理 (430 °C) すると XRD の回折ピークが 28° 付近に出現し、これは $\alpha$ -MnTe に帰属される。この加熱処理で得た $\alpha$ -MnTe 薄膜の SEM 像を Fig. 1(b)に示す。穴状の構造が多く観察され、このような不均一な表面構造の出現は相転移に伴う体積収縮に起因すると考えられる。一方、基板温度を 600 °C に固定して得た MnTe 薄膜に対して XRD を計測したところ、 $\alpha$ -MnTe に帰属される 28° の回折ピークのみが出現することがわかった。この  $\alpha$ -MnTe 薄膜の SEM 観察を行ったところ、Fig. 1(b)で見られた穴状構造が出現しなかった (Fig. 1(c))。本研究から、高温に保持した Si 基板に MnTe を成膜することで緻密で比較的均一な $\alpha$ -MnTe 薄膜が得られることを見いだされた。



**Fig. 1** SEM images of MnTe thin films formed on the Si substrate. (a)  $\beta$ -MnTe deposited at room temperature. (b)  $\alpha$ -MnTe obtained by annealing the  $\beta$ -MnTe at 430 °C. (c)  $\alpha$ -MnTe obtained by deposition with the substrate temperature of 600 °C.



# 表面極薄層の解析のための CAICISS シミュレーションに関する研究

## Research on CAICISS simulation for analysis of ultra-thin surface layers

阪大工<sup>1</sup> ○(M2)大谷 由伸<sup>1</sup>, (M1)若崎 樹<sup>1</sup>, 片山 光浩<sup>1</sup>

Osaka Univ.<sup>1</sup>, ○Yoshinobu Otani<sup>1</sup>, Tatsuki Wakazaki<sup>1</sup>, Mitsuhiro Katayama<sup>1</sup>

E-mail: katayama@nmc.eei.eng.osaka-u.ac.jp

物質表面の解析法として有力な手法である同軸型直衝突イオン散乱分光 (CAICISS) は、飛行時間スペクトルとスペクトル強度の入射方向依存性から試料の表面組成と表面構造の解析を行う手法である。この手法は、入射イオンのエネルギーを 1 keV 以下にすることで表面敏感性が高まり、表面極薄層のみの構造解析が可能な手法へと発展する可能性をもつ。しかし、プローブに用いる  $\text{He}^+$  は低エネルギー下で高確率で中性化するため、散乱イオンの検出には数 keV 以上の入射エネルギーが必要となる。現在、CAICISS を改良し、プローブにアルカリイオンである  $\text{Li}^+$  を採用し、中性化を抑えて低エネルギー領域での解析を可能にする表面超敏感型 CAICISS の開発に着手している。これにより入射イオンの侵入長が短くなり、シャドーコーンの直径が大きくなるため、従来より表面敏感な解析が可能となる。この手法での解析対象として遷移金属カルコゲナイドの一種である  $\text{WS}_2$  に着目した。この物質はバンドギャップなどの面で優れた性能を示すが、硫黄欠陥率の増加によりその性能が著しく低下することが報告されている。本研究では、直衝突イオン散乱シミュレーションにより  $\text{WS}_2$  の欠陥濃度を見積もり、同時に定量的な解析が可能となるエネルギー領域を調べることを目的とした。

$\text{WS}_2$  三層のスラブモデルを作成し、硫黄欠陥をランダムな場所に発生させ、10%の欠陥濃度を持つモデル(図 1)を作成した後、方位角を  $0^\circ$  に固定し、入射イオンビームのエネルギー  $E$  を走査して S 散乱強度の入射角依存性のシミュレーションを行った。まずイオンの侵入長を  $10 \text{ \AA}$ 、 $15 \text{ \AA}$ 、 $20 \text{ \AA}$ 、と変化させ、ほぼ同一の結果が得られたため、侵入長は  $10 \text{ \AA}$  で十分であることがわかった。次に、入射エネルギーを 2000 eV から 1000 eV まで 500 eV ずつ、500 eV から 100 eV まで 100 eV ずつ変化させ、各モデルに対して 160 通りのシミュレーションを行ったところ、 $E=500 \text{ eV}$  の時に純正ピークから欠陥由来のピークが分離されて検出できることが分かり、さらにエネルギーが 300~500 eV の低エネルギー領域では純正ピークと欠陥ピークが分離され、解析が容易になることが確認できた。最後に、作成した  $\text{WS}_2$  モデルの欠陥濃度を見積もったところ、100~1000 eV の低エネルギー領域でほぼ一定の値をとり、この領域において定量的な解析ができることが明らかとなった(図 2(a),(b))。一方、このシミュレーションは二体弾性衝突モデルを用いて解析を行っているため、エネルギーの下限はないが、実際には極低エネルギー領域では多体効果が生じるため、詳細なエネルギー下限については実験により見積もる必要がある。

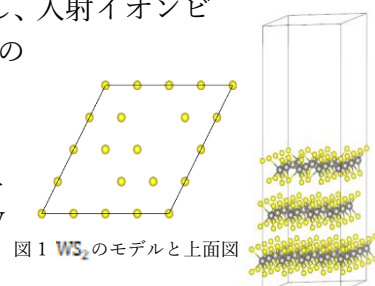


図 1  $\text{WS}_2$  のモデルと上面図

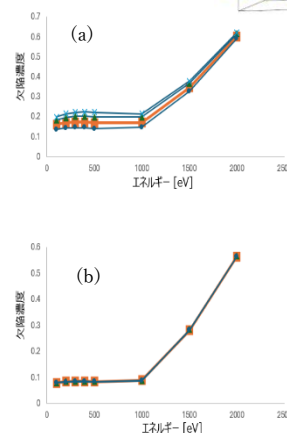


図 2(a),(b) 欠陥濃度の入射エネルギー依存性

**[8a-N206-1~12] 6.6 Probe Microscopy**

[8a-N206-1]

[The 58th Young Scientist Presentation Award Speech] External Field Response Analysis on Two-body Interaction Force in Molten Metals and Extension of Analysis Environments

○Yuto Nishiwaki<sup>1</sup>, Toru Utsunomiya<sup>1</sup>, Ken-ichi Amano<sup>2</sup>, Takashi Ichii<sup>1</sup> (1.Kyoto Univ., 2.Meijo Univ.)

---

[8a-N206-2]

Local CV profiling of mechanically exfoliated WSe<sub>2</sub> using light-assisted scanning nonlinear dielectric microscopy

○(M1)Akihiro Isaka<sup>1,2</sup>, Nobuhide Yokota<sup>3</sup>, Kohei Yamasue<sup>2</sup> (1.Tohoku Univ., 2.RIEC, Tohoku Univ., 3.Shizuoka Univ.)

---

[8a-N206-3]

Identification of surface adsorption structure of diphenyl helicene using STM-TERS

○Yuto Hirano<sup>1</sup>, Takuma Hattori<sup>1</sup>, Changqing Ye<sup>1</sup>, Pawel Krukowski<sup>2</sup>, Akira Saito<sup>1</sup>, Hideji Osuga<sup>3</sup>, Yuji Kuwahara<sup>1</sup> (1.Univ. of Osaka, 2.Lodz Univ., 3.Wakayama Univ.)

---

[8a-N206-4]

Development of variable-time-sweep local CV profiling method using time-resolved scanning nonlinear dielectric microscopy — Extension to faster voltage-sweep rates —

○Tomohiro Suzuki<sup>1,2</sup>, Kohei Yamasue<sup>2</sup> (1.Tohoku Univ., 2.RIEC, Tohoku Univ.)

---

[8a-N206-5]

Molecular-Scale Visualization of Solvation Structures of LiTFSI-PC Electrolyte on a Heterogeneously Charged Surface by FM-AFM and MD Simulations

○(D)Yilin Wang<sup>1</sup>, Kei Kobayashi<sup>1</sup> (1.Kyoto Univ..)

---

[8a-N206-6]

Quantitative analysis of mechanical properties in adherent animal cells by AFM analysis based on elastic shell theory

○(D)Emi Kurnia Sari<sup>1</sup>, Yuka Tsuru<sup>1,2</sup>, Naomi Tanga<sup>1,3</sup>, Jun Muto<sup>4</sup>, Yoichiro Hosokawa<sup>1,2,3</sup> (1.Div.Mat.Sci.,NAIST, 2.MLC, NAIST, 3.CDG, NAIST, 4.Fujita Health Univ.)

---

[8a-N206-7]

Estimation of cluster dependence on optical activities of chiral PTCDI obtained by STM-induced luminescence

○Takuma Hattori<sup>1</sup>, Taisei Haruna<sup>1</sup>, Ryu Shigehisa<sup>1</sup>, Shota Matsura<sup>2</sup>, Akira Saito<sup>1</sup>, Hideji Osuga<sup>2</sup>, Yuji Kuwahara<sup>1</sup> (1.Univ. of Osaka, 2.Wakayama Univ.)

---

[8a-N206-8]

Suppression of probe thermal expansion in LM-STs

○(M2)Chiaki Sato<sup>1</sup>, Osamu Takeuchi<sup>1</sup>, Shoji Yoshida<sup>1</sup>, Yusuke Arashida<sup>1</sup>, Hiroyuki Mogi<sup>1</sup>, Hidemi Shigekawa<sup>1</sup> (1.Univ. Tsukuba)

---

[8a-N206-9]

Developing a prominent electronic state by controlling surface lattice of Ni thin films on Cu(001) on the atomic scale

○(M1)Naoya Okamura<sup>1</sup>, Kenzaburo Tsutsui<sup>1</sup>, Masaki Mizuguchi<sup>1,2</sup>, Toshio Miyamachi<sup>1,2</sup>  
(1.Nagoya Univ, 2.IMaSS, Nagoya Univ.)

---

[8a-N206-10]

Nanoscale control of the Fe/Ge interface lattice by atomically resolved STM

○(M2)Naoya Miura<sup>1</sup>, Qing Shi<sup>1</sup>, Masaki Mizuguchi<sup>1,2</sup>, Toshio Miyamachi<sup>1,2</sup> (1.Nagoya Univ., 2.IMaSS. Nagoya Univ.)

---

[8a-N206-11]

Temperature-controlled local CV profiling of SiO<sub>2</sub>/SiC by time-resolved scanning nonlinear dielectric microscopy

○Kohei Yamasue<sup>1</sup>, Yasuo Cho<sup>2</sup> (1.RIEC, Tohoku Univ., 2.NICHE, Tohoku Univ.)

---

[8a-N206-12]

Application of quartz length-extension-resonator to high-speed scanning in AFM

○(B)Mihiro Imakita<sup>1</sup>, Yuji Miyato<sup>1</sup>, Hirofumi Yamada<sup>2</sup> (1.Ryukoku Univ, 2.Ctr Ryukoku Univ)

---

# 溶融金属中二体間相互作用力の外場応答分析および測定環境拡張

## External Field Response Analysis on Two-body Interaction Force in Molten Metals and Extension of Analysis Environments

京大院工<sup>1</sup>, 名城大農<sup>2</sup> ○(D)西脇 悠人<sup>1</sup>, 宇都宮 徹<sup>1</sup>, 天野 健一<sup>2</sup>, 一井 崇<sup>1</sup>

Kyoto Univ.<sup>1</sup>, Meijo Univ.<sup>2</sup> ○Yuto Nishiwaki<sup>1</sup>, Toru Utsunomiya<sup>1</sup>, Ken-ichi Amano<sup>2</sup>, Takashi Ichii<sup>1</sup>

E-mail: [nishiwaki.yuto.63c@st.kyoto-u.ac.jp](mailto:nishiwaki.yuto.63c@st.kyoto-u.ac.jp)

伝導電子の存在のため量子効果が明に存在する溶融金属中における微粒子の分散/凝集の理解は難しい。しかし、金属材料の物性の向上のためには微粒子の分散/凝集の理解が重要である。分散/凝集の物性は液中における微粒子間の二体間力に支配される。したがって、溶融金属中における二体間力の測定手法の確立と理論構築が必要である。

当グループは不透明な液体中にも適用可能な qPlus センサを用いた原子間力顕微鏡 (AFM) を開発し、溶融 Ga 中で W 探針-マイカ基板間には強い長距離引力が働くことを実験的に示した[1]。W 探針やマイカ基板と Ga の界面には誘電体である  $\text{GaO}_x$  が介在するので、引力が表面力であるならば、この結果は溶融金属中で誘電体間に長距離引力が働くことを意味する。真空中では、このような誘電体間の長距離引力は Lifshitz 理論で導かれる van der Waals (vdW) 引力で説明される。しかし、溶融金属中でも vdW 力が長距離引力の起源であるのかは自明でない。

本研究では誘電体間長距離引力について、その温度・外部電場応答を直接計測することで、力の起源解明を目指した。Lifshitz 理論において、無極性物質間の vdW 引力は、遅延効果を考慮しない限り温度にほとんど依存しない。同様に誘電体の線形応答を前提とする限り、引力は外部電場によって変調されない。まず温度依存性の分析のために、150 °C程度まで動作可能な探針走査型 qPlus AFM を開発し、これを用いて溶融 Ga 中で W 探針-マイカ基板間引力を測定した。この結果、引力の大きさに温度依存性は見られなかった。すなわち、遅延効果を考慮しない Lifshitz の式と一致した。さらに、溶融 Ga 中で W 探針と  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板を用いた力の電場応答分析を行った。電場の印加手法には、Ga 液滴と基板内部の Si 電極 (Back-gate) 間に高電圧を印加する手法 (Figure 1(a)) を用いた。このとき電場は溶融金属中において巨視的には遮蔽されるが、表面から Thomas-Fermi 長  $\lambda_{\text{TF}} (< 1 \text{ nm})$  の領域では溶融金属中における電場が変調される。この電場印加法を用いた AFM 分析により得られた力-距離曲線を Figure 1(b-d) に示す。電場を印加しない場合 (Figure 1(c)) にみられた強い引力が、上向きの電場 (Figure 1(b)) と下向きの電場 (Figure 1(d)) を加えた場合の両方で抑制された。この結果は、Lifshitz 理論から導かれる外部電場に応答しない vdW 引力とは整合しなかった。代わりに、非線形統計力学計算[2]で導かれる、誘電体の非線形応答 (飽和分極) が支配的な場合の vdW 力の電場応答と対応した。これらの結果から、溶融金属中の誘電体間長距離引力の起源が非遅延 vdW 力であることと、強電場中において誘電体の飽和分極が二体間の vdW 力を変調する可能性が示唆された。

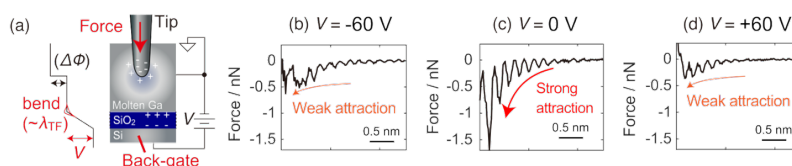


Figure 1 (a) Schematic illustration of AFM measurements with back-gate configuration. (b-d) Force-distance curves obtained under the applied voltage of (b)  $V = -60 \text{ V}$ , (c)  $V = 0 \text{ V}$ , and (d)  $V = +60 \text{ V}$ .

[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).

[2] H. Soo, D. S. Dean, M. Krüger, *Phys. Rev. E* **95**, 012151 (2017).



光支援走査型非線形誘電率顕微鏡による機械剥離 WSe<sub>2</sub> の局所 CV 特性測定

Local CV profiling of mechanically exfoliated WSe<sub>2</sub>

using light-assisted scanning nonlinear dielectric microscopy

東北大院工<sup>1</sup>, 東北大通研<sup>2</sup>, 静大電研<sup>3</sup> <sup>○</sup>(M1)井坂 晃大<sup>1,2</sup>, 横田信英<sup>3</sup>, 山末 耕平<sup>2</sup>

Tohoku Univ.<sup>1,2</sup>, Shizuoka Univ.<sup>3</sup>, <sup>○</sup>Akihiro Isaka<sup>1,2</sup>, Nobuhide Yokota<sup>3</sup>, and Kohei Yamasue<sup>2</sup>

E-mail: isaka.akihiro.p6@dc.tohoku.ac.jp

走査型非線形誘電率顕微鏡 (SNDM) は走査型プローブ顕微鏡 (SPM) の一種であり、導電性探針下の静電容量変化を高い感度で検出することで半導体材料の多数キャリア分布や界面欠陥密度分布を観察できる [1]。このような SNDM に光照射機能を組み合わせることで、さらに半導体の光応答特性や深いエネルギーを持つ界面欠陥の密度分布を可視化できる可能性がある。そこで我々は SNDM に光照射機能を加えた光支援 SNDM の開発を行い、代表的な原子層半導体である WSe<sub>2</sub> 観察への応用を試みた。WSe<sub>2</sub> は両極性半導体として知られ、この特性を活かした微細化トランジスタや光半導体デバイスの応用が活発に研究されている。以下では同装置を用いて WSe<sub>2</sub> の局所容量-電圧 (CV) 特性測定を行った結果を報告する。

光支援 SNDM は SNDM 装置と光照射系から構成される。SNDM 装置は市販の SPM (Bruker 社製 Dimension Icon) をベースとし、試料表面をコンタクトモード AFM で走査して形状像と SNDM 像を同時取得する。光照射系は光源、光ファイバ伝送路、光ファイバの位置調整機構で構成される。光源から出射された光は光ファイバ伝送路を経て試料へ照射され、その照射位置はマイクロステージを組み合わせた位置調整機構を用いて調整可能である。試料に光を照射した様子を図 1 に示す。試料近傍に青色光が照射される様子が確認できた。

測定試料には非ドープ WSe<sub>2</sub> 結晶 (2D Semiconductors 社製) を採用した。観察した WSe<sub>2</sub> 試料は SiO<sub>2</sub>/Si (SiO<sub>2</sub> 膜厚 300 nm, 抵抗率 0.001~0.005 Ωcm) 基板上にスコッチテープ法で機械剥離し作製した。層数は約 110 層である。探針は導電性カンチレバー Nanosensor 社製の PPP-CONTPT (探針半径 25 nm, ばね定数 0.2 N/m, Pt-Ir コート) の表面に SiO<sub>2</sub> 膜を成膜した絶縁膜付き探針 (絶縁膜厚約 10 nm) を用いた。これは絶縁膜付きの導電性探針を用いることで、表面に自然酸化膜をもたない原子層半導体で局所 MIS 構造を形成し測定するためである [2]。図 2 に光照射を用いた局所 CV 特性測定の結果を示す。印加電圧は 10V<sub>p-p</sub>, 光源は青色ファイバ出力型 LED 光源 (Thorlabs 社製, 波長 455 nm) を使用した。得られた局所 CV 特性は、U 字型の特性を示し、正負いずれの電圧でも容量が増大した。これは WSe<sub>2</sub> が両極性半導体であることを反映していると考えられる。また、光照射有りの場合、光照射無しの場合に比較して静電容量の変化が約 1 桁増大することが確認された。これは、光励起によって WSe<sub>2</sub> 試料内のキャリア密度が増加したことによると考えられる。この結果から、光支援 SNDM を用いることで、光照射による局所 CV 特性の変化を検出できることが示された。今後は、本手法を応用することで、光励起による深い欠陥準位密度の評価や、原子層半導体における光応答特性の局所的解析などへの展開が期待される。

**謝辞** 本研究の一部は科学研究費補助金 (20H02613, 24H00414) および村田学術振興・教育財団の補助を受けています。

参考文献

[1] Y. Cho, J. Appl. Phys. 56(10), 100101 (2017)  
[2] K. Yamasue, K. Takano, T. Ishizuka, and Y. Cho, Appl. Phys. Lett 126, (2025, in press)

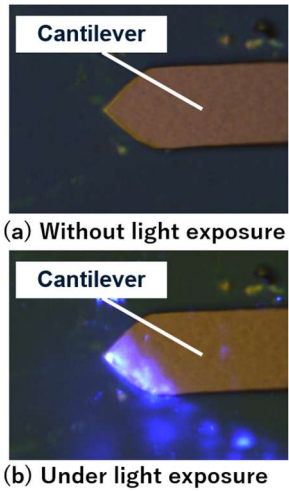


Fig. 1 Cantilever (a) without and (b) with light irradiation

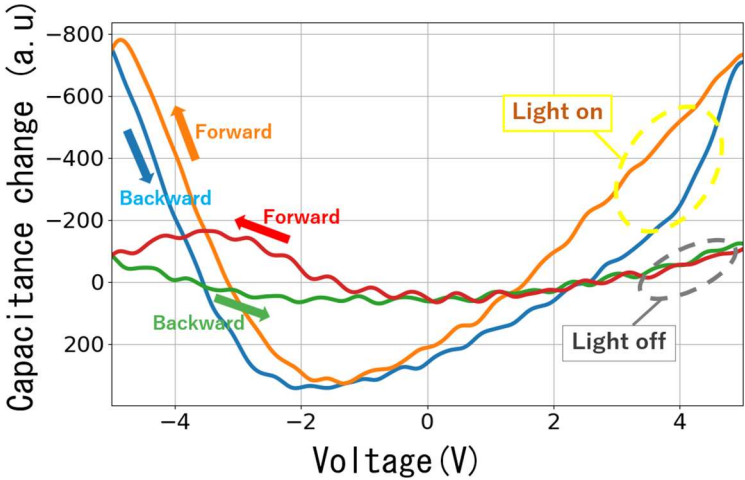


Fig. 2 Local CV profiles with and without light irradiation

# STM-TERS によるジフェニルヘリセンの表面吸着構造の同定 Identification of surface adsorption structure of diphenyl helicene using STM-TERS

阪大院工<sup>1</sup>, ウッジ大学<sup>2</sup> 和歌山大シス工<sup>3</sup>,

○(M1)平野裕人<sup>1</sup>, 服部卓磨<sup>1</sup>, Changqing Ye<sup>1</sup>, Pawel Krukowski<sup>2</sup>, 齋藤彰<sup>1</sup>, 大須賀秀次<sup>3</sup>, 桑原裕司<sup>1</sup>

Univ of Osaka.<sup>1</sup>, Lodz Univ.<sup>2</sup>, Wakayama Univ.<sup>3</sup>

Yuto Hirano<sup>1</sup>, Takuma Hattori<sup>1</sup>, Changqing Ye<sup>1</sup>, Pawel Krukowski<sup>2</sup>, Akira Saito<sup>1</sup>, Hideji Osuga<sup>3</sup>,  
Yuji Kuwahara<sup>1</sup>

E-mail: [hirano@ss.prec.eng.osaka-u.ac.jp](mailto:hirano@ss.prec.eng.osaka-u.ac.jp)

生体を構成する有機分子はキラルであり、またその片方の構造異性体（エナンチオマー）のみ存在する。この「ホモキラリティ」の性質は、生体が分子キラリティを厳密に認識していることを示している。キラル認識メカニズムを詳細に解明するには、ナノスケールでのキラリティの評価が不可欠である<sup>[1]</sup>。我々はこれまでに、走査型トンネル顕微鏡（scanning tunneling microscope: STM）によって単分子レベルで分子を直接観察することで、キラル認識メカニズムの解明に取り組んできた<sup>[2][3]</sup>。本研究では、単純な螺旋構造を持つ人工合成分子であるヘリセン誘導体を用いた。これまで STM 測定では、立体的なヘリセン分子の吸着構造を詳細に特定することは難しいという課題があった。一方、ナノスケールでのラマン分光測定が可能な STM 探針増強ラマン分光法（tip-enhanced Raman spectroscopy: TERS）の振動ピークの強度比から、吸着構造の特定が検討されている<sup>[4]</sup>。そこで本発表では、STM-TERS により、Ag(111)基板上における thiahetero diphenyl [7]helicene（ジフェニルヘリセン）(Fig1)の単分子膜<sup>[5]</sup>について、TERS 測定を行い、DFT 計算と比較することで、吸着構造の特定を試みた結果を報告する。

清浄化した Ag(111)基板に、M 体のジフェニルヘリセン分子を蒸着し、低温(79 K)下で STM 測定を行った。Fig2(a)のように、分子 6 個が六角形の構造をとることが観察された。分子上で TERS 測定を行い (Fig2(b))、DFT 計算と比較した。スペクトル中の 1590 cm<sup>-1</sup>に見られるピークはフェニル基の振動モードに起因するとわかった。そこでこの振動モードに注目し、実験で得た TERS スペクトルと、分子配向を考慮した理論計算によるラマンスペクトルを比較検討した。理論計算の結果、振動ピーク強度はフェニル基が基板に対して平行なとき小さく、垂直になるにつれて徐々に増大することがわかった。この結果を踏まえ、表面上でさまざまな分子配向を持つジフェニルヘリセン吸着分子を仮定し、ラマンスペクトルを計算することにより、TERS の実験結果とよく一致するスペクトルから、官能基を含めた分子吸着構造を同定することに成功した。

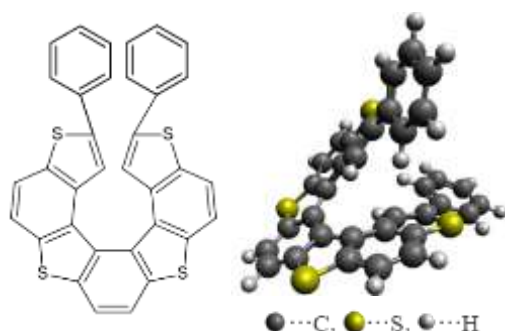


Fig 1 structural formula and schematic model of diphenyl helicene

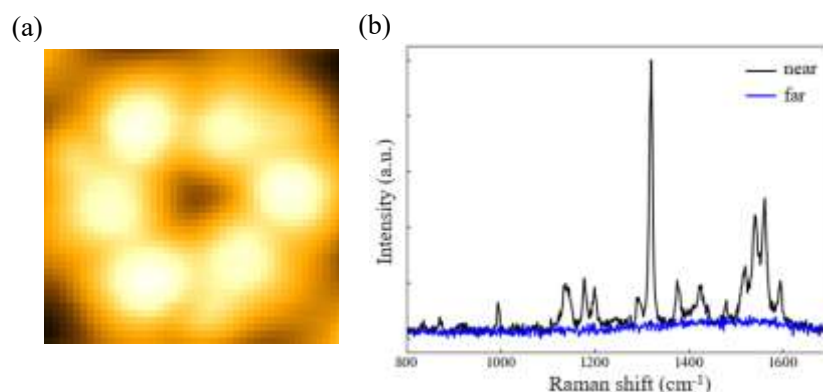


Fig 2 (a) Topographic STM image of diphenyl helicene on Ag(111) (4.5 × 4.5 nm,  $V_s = 3.0$  V,  $I_t = 50$  pA)

(b) TERS spectrum obtained on (a) (wavelength = 532 nm, power = 13 mW, exposure time = 30 s)

## 参考文献

- [1] S. M. Kelly *et al.*, Biochim. Biophys. Acta **1751**, 119 (2005).
- [2] S. Chaunchaiyakul *et al.*, J. Phys. Chem C, **121** 18162 (2015).
- [3] S. Mahapatra *et al.*, J. Chem. Phys., **153** 01902 (2020).
- [4] R. P. Wang *et al.*, J. Phys. Chem C, **126**, 12121 (2022).
- [5] S. Kimura *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., **26**, 7658 (2024).

# 時間分解走査型非線形誘電率顕微鏡による 掃引時間可変局所 CV 特性測定法の開発 –電圧掃引速度の高速化– Development of variable-time-sweep local CV profiling method using time-resolved scanning nonlinear dielectric microscopy - Extension to faster voltage-sweep rates -

東北大院工<sup>1</sup>, 東北大通研<sup>2</sup> ○(M1)鈴木 智博<sup>1,2</sup>, 山末 耕平<sup>2</sup>

Tohoku Univ.<sup>1,2</sup>, °Tomohiro Suzuki and Kohei Yamasue

E-mail: suzuki.tomohiro.t8@dc.tohoku.ac.jp

金属-絶縁膜-半導体 (MIS) 構造が用いられる半導体デバイスでは, その特性が絶縁膜-半導体間の界面特性に大きく影響を受ける. その界面特性を評価する手法として, 容量-電圧 (CV) 特性測定が知られている. 山岸, 長による時間分解走査型非線形誘電率顕微鏡 (時間分解 SNDM) は, ナノスケールの空間分解能を持つ局所 CV 特性測定が可能[1]で, 探針-試料間の微視的な容量変化を測定できる[2]. SNDM では, およそ 1 GHz で発振する LC 発振器を用いた SNDM プローブで容量変化を検出する. 電圧掃引によって生じた探針-試料間の静電容量変化によって, 周波数変調された信号 (FM 信号) がプローブから出力される. 時間分解 SNDM では, この FM 信号を高速ディジタルで集録し, その後オフラインで数値復調し波形を出力することで, 静電容量応答を従来型の SNDM よりも正確に取得できる. しかし, 時間分解 SNDM では, これまで電圧掃引時間が 1 サイクルあたり 10~100  $\mu\text{s}$  程度の狭い範囲に限定されていた. 静電容量応答から得られる局所 CV 特性には, 界面欠陥に捕獲されたキャリアが放出される時定数などが反映される. そのため, 掃引時間を桁違いに変化させることにより, 界面欠陥のエネルギー深さに依存する放出の時定数から, 界面欠陥のエネルギー分布に関する知見を得られる可能性がある.

前回の報告では, 10~100  $\mu\text{s}$  程度であった掃引時間を 10~100 ms まで低速化することに成功している[3]. 本報告では, さらに掃引時間 1~10  $\mu\text{s}$  まで高速化した結果を述べる.

試料には, 熱酸化  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  ウェハ片 (酸化膜厚 10 nm, n 型) を用いた. 掃引時間 10 ms/cycle, 1  $\mu\text{s}/\text{cycle}$  で測定した局所 CV 特性をそれぞれ図 1, 図 2 に示す. 図 1 は前回報告したアンダーサンプリング (US) を用いた信号集録に基づいて復調を行い, 32 波形の平均波形を得ている[3]. 図 2 は US を用いず 1 GHz のサンプリング周波数で信号集録を行い, 32 波形の平均波形を得た. 図 1, 2 は同一箇所測定した局所 CV 特性であり, いずれも n 型の特性を示す. 図 2 に示す高速掃引を行った場合, 帯域幅が広いと, 雑音の影響を受けやすいが, 図 1 と特徴が類似することから, 1  $\mu\text{s}/\text{cycle}$  の掃引時間においても局所 CV 特性測定が正常に行えていることがわかった. 以上の結果は, 前回の報告とあわせて, 掃引時間が 1  $\mu\text{s}/\text{cycle}$  から 10 ms/cycle まで 5 桁にわたって異なる局所 CV 特性測定が実現できる見込みを示すものである.

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] K. Yamasue and Y. Cho, Microelectronics Reliability, 126, 114284 (2021)
- [2] Y. Yamagishi and Y. Cho, Appl. Phys. Lett., 111, 163103 (2017)
- [3] 鈴木, 山末, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 16a-K504-6 (2025)

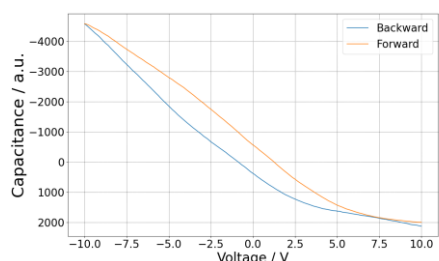


Fig. 1. Local CV profile measured at 10 ms/cycle

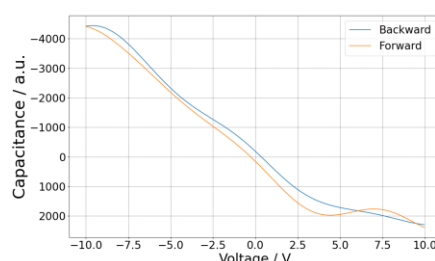


Fig. 2. Local CV profile measured at 1  $\mu\text{s}/\text{cycle}$

# Molecular-Scale Visualization of Solvation Structures of LiTFSI-PC Electrolyte on a Heterogeneously Charged Surface by FM-AFM and MD Simulations

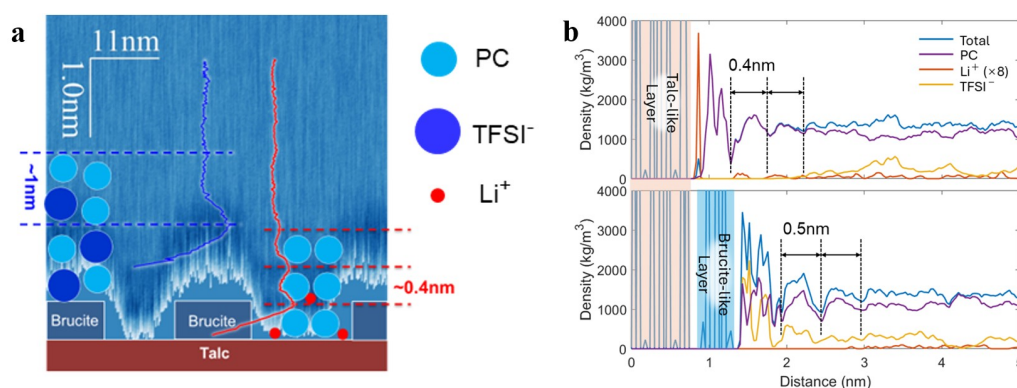
Dept. of Electronic Sci. & Eng., Kyoto Univ.<sup>1</sup>, °Yilin Wang<sup>1</sup>, Kei Kobayashi<sup>1</sup>

E-mail: wang.yilin.24f@st.kyoto-u.ac.jp

The solvation structures formed by ions and solvent molecules at solid/liquid interfaces critically influence the energy storage performance of lithium-ion batteries (LIBs). In a previous study, we studied the solvation structures of lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) in propylene carbonate (PC) on muscovite mica[1], which is negatively charged. In this study, we performed the solvation structure measurement of LiTFSI in PC on a heterogeneously charged clinochlore surface using FM-AFM to elucidate the relationship between solvation structures and surface charge density.

Cleaving clinochlore yields a (001) surface composed of alternating negatively charged talc-like and positively charged brucite-like layers [2]. And the higher layer is the brucite-like layer with a thickness of approximately 0.5 nm. Two-dimensional frequency shift map (Fig. 1a) in 100 mM LiTFSI-PC electrolyte distinguished solvation structures on each domain. On the talc-like layer, we found a few dark stripes with about 0.4 nm spacing, indicating layered assemblies of PC molecules. In contrast, on the brucite-like layer we found two dark stripes with a spacing of about 1 nm, suggesting TFSI<sup>-</sup> anions attracted to the surface formed solvated complexes such as (PC)<sub>3</sub>TFSI<sup>-</sup> and (PC)<sub>4</sub>TFSI<sup>-</sup>.

We also conducted molecular dynamics (MD) simulations of the clinochlore/electrolyte interface. Fig. 1b shows preliminary density profiles of each ionic/molecular species at the interface, showing the Li<sup>+</sup> and TFSI<sup>-</sup> adsorbed on the talc-like and brucite-like layer, respectively.



**Fig. 1.** (a) 2D frequency shift map on clinochlore in 100mM LiTFSI-PC electrolyte. Red and blue curves represent the averaged frequency shift profiles on the talc-like and brucite-like layers, respectively. Schematic representations of the proposed molecular arrangements at each interface region are superimposed. (b) Density distribution profiles of each ionic/molecular species at the interface predicted by MD simulations.

## Reference

[1] Y. Yamagishi, et al. Nano Lett. 22, 9907 (2022).

[2] K. Umeda, et al. Nat. Commun. 8, 594 (2018).



## Quantitative analysis of mechanical properties in adherent animal cells by AFM analysis based on elastic shell theory

Div. Mat. Sci., NAIST<sup>1</sup>, MLC, NAIST<sup>2</sup>, CDG, NAIST<sup>3</sup>, Dept. Neurosurg., Fujita Health Univ.<sup>4</sup>

Emi Kurnia Sari<sup>1</sup>, Yuka Tsuru<sup>1,2</sup>, Naomi Tanga<sup>1,3</sup>, Jun Muto<sup>4</sup>, Yoichiro Hosokawa<sup>1,2,3</sup>

E-mail: emi.kurnia\_sari.co2@naist.ac.jp

The cell mechanics in changes of cell morphology and motility are an essential issue to elucidate cell physiology and pathology. The understanding of the mechanics is indispensable to analyze the mechanical properties of cells, including stiffness, elasticity, and internal pressure of the cell. Recently, we established a new method to analyze the mechanical properties of plant cells by atomic force microscopy (AFM) [1]. We considered the precise mechanics in cell based on elastic shell theory (EST), in which the cell wall was treated as "shell" closing the cell, and quantified the mechanical properties using the both data measured by AFM topographic imaging and indentation test. In this study, this method was applied to adherent animal cell. A mouse fibroblast cell (NIH3T3 cell) was cultured and measured by AFM (JPK NanoWizard AFM system, Bruker). An AFM cantilever (CP-CONT-SiO-C, spring constant 0.3 N/m) with spherical tip with diameter of 6.62  $\mu\text{m}$  was used for the measurement. Fig. 1a shows the topographic image of NIH3T3 cell, from which curvature of the cell was estimated. Next, an AFM indentation test was performed at the center of this cell, obtaining the force-indentation curve shown in Fig. 1b. The curve increased linearly in the large indentation region ( $>2.8 \mu\text{m}$ ), though it was nonlinear in the small region. According to EST, the linear constant is the spring constant of the cell, which is called apparent stiffness ( $k_{\text{as}}$ , the red-line in Fig. 1b). From the cell curvature and the apparent stiffness, we estimated the Young's modulus of the shell (YMS) and internal pressure of the cell (IPC) to be 37 MPa and 9.8 kPa, respectively. The shape of the animal cell is maintained by viscoelasticity of the substance inside the cell. IPC is reasonable as value of the intracellular viscoelasticity that contributed by cytoplasm. YMS is also presumably reliable as tensional force of the cell membrane. This result suggests that AFM analysis based on EST is promising method for precisely determining the mechanical properties of adherent animal cells.

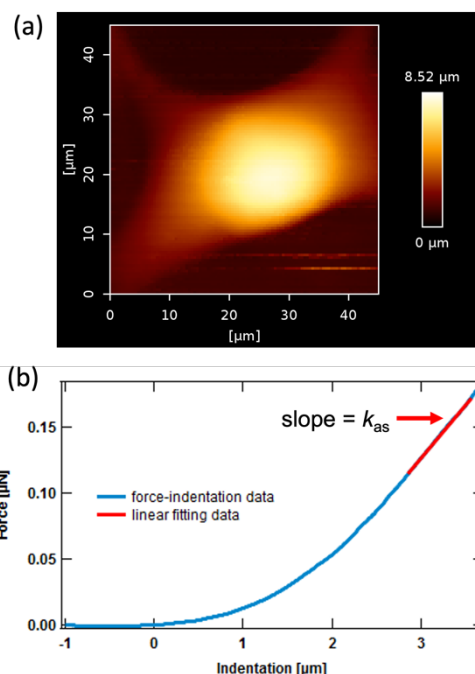


Fig. 1 The topographic image (a) and the force-curve (b) of a NIH3T3 cell measured by AFM

[1] Y. Yamasaki, et al., *Planta* 261, 131 (2025)

# STM 誘起発光におけるキラル PTCDI 分子の クラスターサイズに依存した光学活性評価

Estimation of cluster dependence on optical activities of chiral PTCDI  
obtained by STM-induced luminescence

阪大院工<sup>1</sup>, 和歌山大システム工<sup>2</sup>

○服部卓磨<sup>1</sup>, 春名泰成<sup>1</sup>, 重久瑠<sup>2</sup>, 松羅翔大<sup>2</sup>, 齊藤彰<sup>1</sup>, 大須賀秀次<sup>2</sup>, 桑原裕司

Univ. of Osaka<sup>1</sup>, Wakayama Univ.<sup>2</sup>

○Takuma Hattori<sup>1</sup>, Taisei Haruna<sup>1</sup>, Ryu Shigehisa<sup>1</sup>, Shota Matsura<sup>1</sup>,

Akira Saito<sup>1</sup>, Hideji Osuga<sup>2</sup>, Yuji Kuwahara<sup>1</sup>

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

アミノ酸や糖をはじめとするほとんどの生体分子はキラリティーをもち、生体内では分子同士がキラリティーを厳密に認識している。このキララル認識機構の詳細な解明に、単分子レベルで分子のキラリティーを識別する手法が求められてきたが、円二色性や旋光性などの光学非対称性を測定する従来の測定手法では、光の回折限界によって空間分解能が光の波長程度に制限されていた<sup>[1,2]</sup>。そこで、我々は、走査トンネル顕微鏡(STM)によるトンネル電流誘起発光 (STM-LE) を用いた単分子レベルでの円偏光発光評価手法の開発を行ってきた。この手法では、高い空間分解能を有する STM 形状像と同期させて、左右の円偏光に分離したフォトンカウント像を取得することで、単分子レベルでの光学非対称性を評価することが可能となる<sup>[3]</sup>。これまで我々は、高い量子発光効率で円偏光発光を示す binaphthyl-Perylenetetracarboxylic dianhydride(以下 Chiral PTCDI, Fig.1) を用いて STM-LE による円偏光発光測定を行い、(S)体と (R) 体で光学非対称性が現れることからこの手法の実用性を示してきた。本研究では、STM-LE を用いて、クラスターサイズに依存した Chiral PTCDI の光学非対称性の変化について調べた結果を報告する。

実験は、NiAl(110)基板上に作製した酸化膜に(S)体と(R)体の Chiral PTCDI 分子を蒸着した。まず STM 像から分子のクラスターサイズを評価した。蒸着量が少ないと単分子のみが観察されたが、蒸着量を増やしていくと、2 量体ならびにそれ以上のサイズのクラスターの輝点が観察された。次に、フォトンカウント像の左右円偏光の強度から、g-factor と呼ばれる因子を計算することで光学非対称性を評価した。まず単分子の(S)体と (R) 体について g-factor を評価し、統計へ金をとることで、g-factor の値が(S)体と(R)体で反転し、絶対値は  $7 \times 10^{-2}$  であることがわかった。一方で、クラスターの(S)体と (R) 体では、各分子の g-factor が約 3 倍程度になり、単分子よりも大幅に増大した。クラスターを形成による分子間の相互作用の変化より、chiral PTCDI の構造が変化したためと考えられる。

## 参考文献

- [1] S. M. Kelly, *et al.*, Biochim. Biophys. Acta. **1751**, 119 (2005).
- [2] A. Kakkanattu, *et al.*, Opt Express. **29**(8) 12543 (2021).
- [3] P. Krukowski, *et al.*, J. Phys. Chem. C **120**, 3964 (2016).

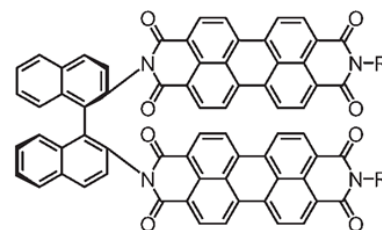


Fig.1 Structural formula of Chiral PTCDI

## 光変調走査トンネル分光における探針熱膨張の抑制

## Suppression of probe thermal expansion in LM-STS

筑波大物工<sup>○1</sup>(M2) 佐藤 千晃, 武内 修, 吉田 昭二, 嵐田 雄介, 茂木裕幸, 重川 秀実Univ. of Tsukuba,<sup>○1</sup>

E-mail: takeuchi.osamu.ft@u.tsukuba.ac.jp

軽量・柔軟・安価に作成可能な有機薄膜太陽電池は異種の有機半導体の p-n 接合からなる太陽である。有機太陽電池の活性層に光が照射された際に発生する励起子は p-n 接合界面でのみ電子とホールに分離されるが、その励起子の拡散長は 10~20nm 程度と非常に短い。そこで界面の増加のため有機薄膜太陽電池の活性層は、異種の有機分子が三次元的に入り混じるバルクヘテロ接合を用いることがある。我々の研究室ではこのようなナノスケールで広がる不均一構造がデバイス性能に与える影響を調べるために強度を周期的に変調した励起光を STM 探針直下の試料表面に照射しつつ局所的な電流・電圧特性を測定する光変調走査トンネル分光(LM-STS)を利用し、バルクヘテロ接合を有する有機薄膜太陽電池の光電流分布、光起電力分布、内部抵抗分布の測定を実施してきた。LM-STS は強力な手段ではあるものの、光をチョッピングしながら計測を行うため光照射により発生する STM 探針の熱膨張・収縮が問題となる。そこで今回我々は光の ON/OFF 変調周波数を高周波化(100Hz → 1kHz)することで熱の影響を軽減するとともに、熱膨張が測定へ及ぼす影響を評価した。

有機薄膜太陽電池の測定に先立ち、試料の電子状態の影響を排除し、探針-試料間距離のみに依存する熱膨張の影響を評価する目的で試料を金薄膜として測定を行った。低周波(Fig. 1(a))の場合では、光照射による電流値の変化は光の照射開始直後に急峻な立ち上がりを示した後、時間をかけて緩やかに増加し、最大 130%まで増加する挙動が観測された。一方、高周波(Fig. 1(b))の場合は、低周波と同様に照射直後に急峻な立ち上がりが観測されるものの 130%の変化には達せず、最大 112%の変化を示した後減少する挙動が観測された。変調の高周波化により探針の熱膨張の影響を約 60%抑制できたことになる。当日は、このような熱膨張の周波数依存性が探針形状に大きく依存すると考えられること、そして、有機薄膜太陽電池を試料とした光電流測定では熱膨張の影響をほとんど受けないことについても議論する。

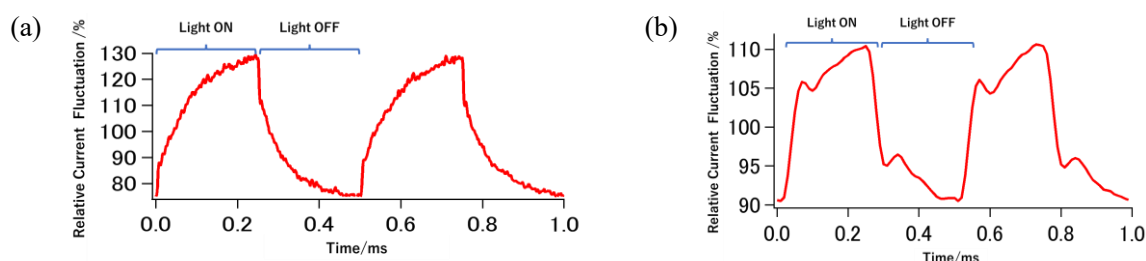


Fig. 1 Changes in tunnel current due to thermal expansion and contraction of the probe caused by intermittent light irradiation (Sample: gold thin film)

(a) Modulation frequency 100 Hz, (b) Modulation frequency 1 kHz

# Ni/Cu(001)超薄膜の原子スケール表面格子制御による電子状態顕在化

## Developing a prominent electronic state by controlling surface lattice

### of Ni thin films on Cu(001) on the atomic scale

名大院工<sup>1</sup>, 名大未来研<sup>2</sup> ◯(M1)岡村尚弥<sup>1</sup>, 筒井健三郎<sup>1</sup>, 水口将輝<sup>1,2</sup>, 宮町俊生<sup>1,2</sup>

Grad. Sch. Eng., Nagoya Univ.<sup>1</sup>, IMaSS, Nagoya Univ.<sup>2</sup>

◯Naoya Okamura<sup>1</sup>, Kenzaburo Tsutsui<sup>2</sup>, Masaki Mizuguchi<sup>1,2</sup>, Toshio Miyamachi<sup>1,2</sup>

E-mail: [okamura.naoya.n1@s.mail.nagoya-u.ac.jp](mailto:okamura.naoya.n1@s.mail.nagoya-u.ac.jp)

磁性薄膜は、情報記録やスピントロニクスデバイスの中核材料として高い重要性を持つ。特に、巨大磁気抵抗効果に代表されるように磁性多層膜のヘテロ界面は新たな機能性の発現に寄与しており、その性能はナノスケール、さらには原子スケールでの界面構造に大きく依存することが知られている。これまでに磁性多層膜の界面構造と磁気特性の相関を明らかにするため、多くの研究が進められているが、界面構造のミクロな差異が磁気特性に及ぼす影響を系統的に調べた研究はほとんど行われていない。そこで、本研究では Cu(001)単結晶表面上に成長した Ni 超薄膜の表面粗さを加熱処理によりナノスケールで系統的に変化させた際に、その電子状態にどのような影響が生じるのかを走査トンネル顕微鏡 (STM) により調べた[1]。室温成長した Ni/Cu(001)超薄膜は膜厚 6 原子層程度でナノスケールの島状構造が高密度に形成されることが報告されており[2]、加熱処理により表面粗さを系統的に制御するのに適した系である。

Ar<sup>+</sup>スパッタリングとその後の加熱処理により清浄化した Cu(001)表面に Ni 超薄膜を超高真空中、室温で蒸着して作製し、370, 420, 450, 490 K と加熱処理を行った Ni/Cu(001)超薄膜の STM 観察を液体窒素温度 (約 80 K) にて行った。STM 観察の結果、室温成長した Ni 超薄膜表面には先行研究同様に高密度の長方形のナノ島が確認された。加熱処理後の Ni 超薄膜表面は Ni 原子の表面拡散が促進されて平坦化され、加熱温度 490 K では表面平坦性が著しく向上することがわかった。さらに、室温成長および加熱処理後の Ni 超薄膜の dI/dV スペクトルを取得し (STM 分光測定)、表面電子状態の表面粗さ依存性を調べた。結果、室温成長の Ni 超薄膜では dI/dV スペクトルがブロードな形状を示し、加熱温度 420 K まではスペクトル形状に大きな変化は見られなかった。しかしながら、加熱温度が 450 K になると -0.8 V 付近のピーク強度が増大し始め、490 K でピーク構造が最も顕在化することがわかった。STM による Ni 超薄膜表面上のエッジ原子の割合の加熱温度依存性および低速電子線回折 (LEED) による Ni 超薄膜の LEED スポットサイズの加熱温度依存性の結果を併せて考察すると、加熱処理による Ni 超薄膜表面の平坦化に伴い Ni 表面格子が均一化したことにより一様な表面電子状態が形成され、ピーク構造の顕在化につながったと考えられる。

[1] K. Tsutsui, N. Okamura, M. Mizuguchi, and T. Miyamachi, *submitted*

[2] J. Shen, J. Giergiel, and J. Kirschner, *Phys. Rev. B* **52**, 8454 (1995).



# 原子分解能 STM 観察による Fe/Ge 界面のナノスケール格子制御

## Nanoscale control of the Fe/Ge interface lattice by atomically resolved STM

名大院工<sup>1</sup>, 名大未来研<sup>2</sup>

○(M2) 三浦 直也<sup>1</sup>, (D) Shi Qing<sup>1</sup>, 水口将輝<sup>1, 2</sup>, 宮町俊生<sup>1, 2</sup>

Sch. Eng. Nagoya Univ.<sup>1</sup>, IMaSS. Nagoya Univ.<sup>2</sup>

○Naoya Miura<sup>1</sup>, Qing Shi<sup>1</sup>, Masaki Mizuguchi<sup>1, 2</sup>, Toshio Miyamachi<sup>1, 2</sup>

E-mail: [miura.naoya.g9@s.mail.nagoya-u.ac.jp](mailto:miura.naoya.g9@s.mail.nagoya-u.ac.jp)

グラフェンやシリセン、ゲルマネンなどの 14 族単元素 2 次元構造は、可変なバンドギャップなどの優れた物理的特性が予測されており、近年盛んに研究が行われている。その中で、Ge の単原子層が形成するゲルマネンは、グラフェンを除くその他の 14 族単原子層材料と比較して成長例が多く、比較的成長しやすい可能性が示唆されている。これまでに、Ag/Ge(111)などの系で偏析法によるゲルマネンの形成が報告されており[1]、蒸着源を用いることなく、通常の超高真空チャンバー内で調整可能である点でも産業利用に向けて注目を集めている。

本研究では、Fe/Ge(111)系において偏析法により Ge 原子層を形成して強磁性体である Fe との界面における界面磁気結合により新規磁気構造を発現させ、その起源を走査トンネル顕微鏡 (STM) によりミクロに解明することを目的としている。そこで、Fe の膜厚や加熱温度を系統的に制御して作製した Fe/Ge(111)表面の構造と電子状態を STM および走査トンネル分光法 (STS) により原子分解能で調べた。超高真空中、液体窒素温度 (80 K) で STM 観察を行った。また、低速電子線回折 (LEED) 測定を行い、Fe/Ge(111)表面のマクロな構造も評価した。

超高真空下での Ar<sup>+</sup>スパッタリングと通電加熱によるアニール処理によって Ge(111)表面の清浄化を行った。その後、MBE 法により約 0.5 ~ 50 原子層 (ML) の Fe を室温蒸着して Fe/Ge(111)表面を作製した。結果、Fe 蒸着前の Ge(111)は先行研究同様に c(2×8)再配列構造をとり、約 0.8 eV のバンドギャップを持つことが確認された。Ge(111)-c(2×8)表面に Fe を 1 ML 以下で蒸着した場合、Fe ナノ島が形成されるが、加熱温度の上昇に伴い、FeGe 合金のナノ島が形成されることがわかった。Fe と Ge の表面自由エネルギーの大きな差 (Fe: 2.9 J/m<sup>2</sup>, Ge: 0.8 J/m<sup>2</sup>) に起因する Ge の表面偏析が原因だと考えられる。Fe を多層蒸着すると、室温成長では Fe 薄膜が形成され、その後の加熱処理によって Ge が 1~数原子層表面偏析したと考えられる p(2×2)表面再配列構造を持つドメインと十分な量 (数原子層以上) の Ge 原子が表面偏析した c(2×8)表面再配列を持つドメインが共存することがわかった。さらに c(2×8)表面再配列を持つドメインの STS 測定を行った結果、エネルギーピーク位置や、バンドギャップ幅等、下地 Ge(111)-c(2×8)表面とは電子状態が異なることがわかった。Ge/Fe 界面形成における下部 Fe 層との電子混成によって Ge 原子層の電子状態が変調を受けたと考えられる。

[1] Junji Yuhara et al., ACS Nano, **12**, 11632 (2018).

# 時間分解走査型非線形誘電率顕微鏡による SiO<sub>2</sub>/SiC の 温度制御局所 CV 特性測定

## Temperature-controlled local CV profiling of SiO<sub>2</sub>/SiC by time-resolved scanning nonlinear dielectric microscopy

東北大通研<sup>1</sup>, 東北大 NICHe<sup>2</sup>

○山末 耕平<sup>1</sup>, 長 康雄<sup>2</sup>

RIEC, Tohoku Univ.<sup>1</sup>, NICHe, Tohoku Univ.<sup>2</sup>,

○Kohei Yamasue<sup>1</sup> and Yasuo Cho<sup>2</sup>

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

ワイドバンドギャップ半導体である SiC は、優れた物性を持つため、パワー MOSFET などへの応用が進められている。MOS デバイスの性能はゲート絶縁膜-半導体界面の界面欠陥密度や固定電荷密度に強く依存するため、界面電荷状態を評価する手法が求められている。一般的な評価法である容量電圧 (CV) 特性測定は、電極下の平均特性を得るため、ナノスケールの電荷状態を捉えることは難しい。近年、探針直下の局所的な MOS 容量を検出できる時間分解走査型非線形誘電率顕微鏡 (時間分解 SNDM) [1]を用いた局所 CV 特性測定が実現され、界面電荷状態のゆらぎをナノスケールで可視化できるようになっている[2]。さらに、界面電荷状態のゆらぎの温度依存性を調べれば、その起源の解明に有用であると考えられる。そこで本研究では、時間分解 SNDM を高温環境へ拡張し、SiO<sub>2</sub>/SiC 界面の温度依存局所 CV 特性測定を行った結果を報告する。

試料には熱酸化 SiC ウェハ (n 型, 酸化膜厚約 10 nm) を用いた。温度制御可能な市販 AFM に時間分解 SNDM を実装し、大気中で試料を加熱しながら局所 CV 特性測定を実施した。探針には 10 nm 厚の SiO<sub>2</sub> 絶縁膜を被覆した Pt-Ir コート導電性カンチレバー (先端径 150 nm) を使用し[3]、高温時のリーク電流を抑制した。試料には 30 V<sub>pp</sub> の三角波および温度に応じたオフセット電圧を印加し、さらに 1 MHz, 5 V<sub>pp</sub> の微小正弦波を重ねて微分特性を同時取得した。雑音低減のため各測定点で 160 回の電圧掃引を繰り返し、得られた特性を平均化した。

図 1(a)に典型的な局所 CV 特性を示す。室温で観測されたヒステリシスは、高温では消失した。このことから、ヒステリシスに関与する界面欠陥へのキャリア捕獲が、温度の上昇に伴って抑制されたと考えられる。これに伴い、空乏状態から蓄積状態への遷移はより急峻となった。実際、局所 CV 特性における空乏状態および蓄積状態の指標として、曲率が最小、最大となる電圧  $V_a$ ,  $V_d$  をそれぞれ抽出したところ、その差  $|V_d - V_a|$  は温度の上昇とともに減少する傾向を示した。これは、上述のように界面欠陥への捕獲が抑制されたことで、空乏状態から蓄積状態への遷移がより容易に生じたことを示している。さらに図 1(b)に示すように  $V_a$  の標準偏差  $\sigma(V_a)$  には顕著な温度依存性が見られ、温度の上昇に伴って  $\sigma(V_a)$  は減少した。 $\sigma(V_a)$  は蓄積状態での表面ポテンシャルゆらぎを反映する。このため、 $\sigma(V_a)$  の減少は、温度上昇に伴い、界面欠陥への捕獲が抑制されたためと考えられる。一方、 $\sigma(V_d)$  は強い温度依存性を示さなかった。 $\sigma(V_d)$  は空乏状態における表面ポテンシャルゆらぎを反映することから、その起源は深い欠陥準位に起因していると考えられ、大まかにその深さは 0.7 eV より大きいと見積もられる。以上の結果は、温度制御下での局所 CV 特性測定が界面ゆらぎの起源解明に有効であることを示唆する。

**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] Y. Yamagishi and Y. Cho, Appl. Phys. Lett. 111, 163103 (2017). [2] K. Yamasue and Y. Cho, Microelectron. Reliab. 135, 114588 (2022). [3] K. Yamasue, K. Takano, T. Ishizuka, and Y. Cho, Appl. Phys. Lett. 126 (2025) (in press).

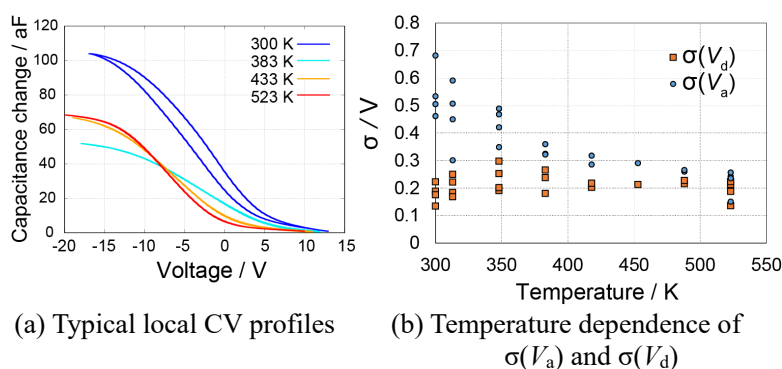


Fig. 1 Local CV profiling of SiO<sub>2</sub>/SiC

## LER 水晶振動子による原子間力顕微鏡の高速化の検討

### Application of quartz length-extension-resonator to high-speed scanning in AFM

龍谷大 先端理工<sup>1</sup>, 龍谷大 科技研センター<sup>2</sup> ○(B) 今北海漉<sup>1</sup>, 山田啓文<sup>2</sup>, 宮戸祐治<sup>1</sup>

Fac. of Advanced Sci. & Tech., Ryukoku Univ.<sup>1</sup>, Joint Res. Ctr. for Sci. & Tech., Ryukoku Univ.<sup>2</sup>

○Mihiro Imakita<sup>1</sup>, Hirofumi Yamada<sup>2</sup>, Yuji Miyato<sup>1</sup>

E-mail: Y228002@mail.ryukoku.ac.jp

高速原子間力顕微鏡 (HS-AFM) は、生命科学などの分野で、実時間でのナノスケール観察のための重要なツールとして活用されている。HS-AFM では、共振周波数が高く、かつバネ定数の小さな超小型カンチレバーを用いることが一般的だが、その振動検出のための光学系の構成は必ずしも容易でない。「われわれはこれまでに、自己検出可能な水晶振動子の qPlus センサを用い、プローブスキャン方式の AFM 装置を開発した。これにより、試料温度の精密制御が可能となり、気相成長した氷の表面観察を行うことに成功した[1]。しかしながら、雪氷結晶の成長過程の観察に向けては高速撮像が必要となり、qPlus センサの共振周波数(〜30 kHz)では高速化に限界があった。

本研究では、共振周波数が 1 MHz の LER (Length Extension Resonator)水晶振動子センサに着目し、これをスキャナに搭載したプローブスキャン方式の HS-AFM を新たに開発した。本講演では、構築した装置の初期評価結果と現状の課題について報告する。

LER 水晶振動子センサは、バネ定数が非常に大きい (〜10<sup>6</sup>N/m)という課題をもつが、高い Q 値を維持できれば原子・分子分解能観察も可能であり、その自己検出性から、装置構成は極めて簡素化する。

一方で、高いバネ定数には、jump-to-contact が起きにくく、粘性流体中でもプローブ先端のみを浸漬することで撮像が可能となるなどのメリットがある。

プローブスキャン方式の HS-AFM の実現には、スキャナに搭載される LER センサおよびその固定機構の質量をできる限り小さくすることが重要となる。今回、LER センサを、固定機構となるプリント基板(PCB)に直接はんだ付けすることで、上記軽量化の問題を解決した。また、市販の Si カンチレバーを LER センサの先端面に接着固定することで、LER センサ上の探針として用いた。このとき、センサのプローグ (上下に伸びる棒) バランスを保てれば、センサの Q 値は大気中でも 10,000 程度となるため、高感度な FM 距離制御が可能となる。実際、5  $\mu\text{m}$  角の領域を 10 sec/frame で撮像することが可能となり、100%に近い高湿度環境でも撮像できることも確認され、今後の液中観察への応用も期待される。Fig. 2 は、直径 50  $\mu\text{m}$  のポリスチレン微粒子の上を 60 sec/frame で連続撮像した観察した結果である。機械・熱ドリフトも少なく、安定に撮像できることが示された。今後は、開発した本装置によって、液中観察や雪氷結晶観察に応用していく予定である。

[1] Y. Miyato et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, S11A09

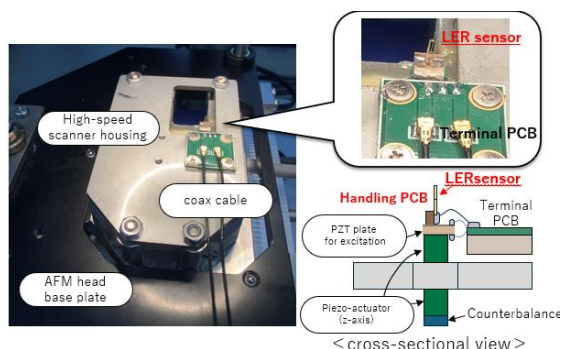


Fig. 1: LER sensor unit is mounted on the z-axis stack piezo-actuator attached to the high-speed scanner. The z-vibration of the LER sensor is excited by a small PZT plate, fixed on the stack piezo-actuator. The LER sensor unit is electrically connected to the terminal PCB.

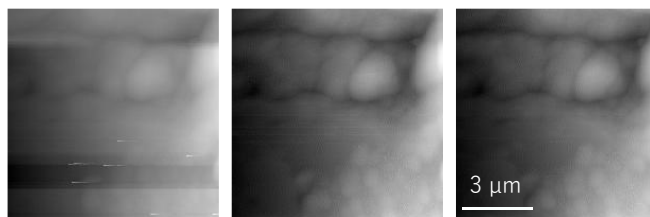


Fig. 2: Topographic images of a polystyrene particle surface with the diameter of 50  $\mu\text{m}$ , consecutively obtained by our developed HS-AFM system using the LER sensor in an ambient condition.

6 Thin Films and Surfaces | Poster presentation : 6.6 Probe Microscopy

## **[8p-P02-1~15] 6.6 Probe Microscopy**

[8p-P02-1]

Scanning tunneling potentiometry on metal monolayer films formed on Si(111) at low temperature and under magnetic fields

○Masayuki Hamada<sup>1</sup>, Masahiro Haze<sup>1</sup>, Junya Okazaki<sup>1</sup>, Yudai Sato<sup>2</sup>, Yukio Hasegawa<sup>1</sup> (1.ISSP, the Univ. of Tokyo, 2.Leiden Institute of Physics, Leiden Univ)

---

[8p-P02-2]

Development of High-Speed and Wide-Range Pulsed-Force AFM

○(M2)HIROKI NOJIMA<sup>1</sup>, Feng-Yueh Chan<sup>2</sup>, Takahiro Kotani<sup>1</sup>, Taiga Toshimitsu<sup>1</sup>, Takayuki Uchihashi<sup>2</sup>, Takaharu Okajima<sup>1</sup> (1.Info. Sci & Tech. Hokkaido Univ, 2.Nagoya Univ)

---

[8p-P02-3]

Surface potential measurement accuracy in vacuum by open-loop EPM with FM detection

○Kosuke Hasegawa<sup>1</sup>, Hirofumi Yamada<sup>2</sup>, Yuji Miyato<sup>1</sup> (1.Ryukoku Univ., 2.Ctr. of Sci. and Tech. Ryukoku Univ.)

---

[8p-P02-4]

Time-Resolved Potential Measurement of Organic Thin-Film Transistors Using Heterodyne-Amplitude-Modulation Kelvin-probe Force Microscopy

○Kota Hibi<sup>1</sup>, Kei Kobayashi<sup>1</sup> (1.Kyoto Univ.)

---

[8p-P02-5]

Interfacial structure of ionic liquid-water mixture probed by qPlus AFM

○(M2)Shuji Tokitoh<sup>1</sup>, Yuto Nishiwaki<sup>1</sup>, Toru Utsunomiya<sup>1</sup>, Takashi Ichii<sup>1</sup> (1.Kyoto Univ.)

---

[8p-P02-6]

TERS evaluation of the transferred graphene films

○Koki Takikawa<sup>1</sup>, Kazunori Hirosawa<sup>1</sup>, Hirofumi Sasaki<sup>1</sup>, Kanishka De Silva<sup>1</sup>, Masanori Hara<sup>1</sup>, Masamichi Yoshimura<sup>1</sup> (1.Toyota Tech. Inst.)

---

[8p-P02-7]

Photo-induced force measurements of copper phthalocyanine molecules on insulating films.

○Kazuho Matsutani<sup>1</sup>, Keisuke Takayanagi<sup>1</sup>, Yasuhiro Sugawara<sup>1</sup> (1.Graduate School of Engineering, UOsaka)

---

[8p-P02-8]

Obtaining photo-induced force images of copper phthalocyanine molecules using a photo-induced force microscope with P-polarized and S-polarized light

○Keisuke Takayanagi<sup>1</sup>, Takaaki Yamada<sup>1</sup>, Yasuhiro Sugawara<sup>1</sup> (1.Graduate School of Engineering, UOsaka)

---

[8p-P02-9]

Observation of Structural Changes of Fullerene Adsorbed on Au(110)

○(B)Ryota Kawai<sup>1</sup>, Mitsuto Wada<sup>1</sup>, Naoya Saeki<sup>1</sup>, Satoshi Katano<sup>1</sup> (1.Faculty of Science and Engineering, Toyo Univ.)

---

[8p-P02-10]



## Development of tip-enhanced Raman spectroscopy based on liquid FM-AFM

○Masanao Ito<sup>1</sup>, Kei Kobayashi<sup>1</sup> (1.Kyoto Univ.)

---

[8p-P02-11]

## Stable Preparation of Chloroauric Acid Using Thiourea Derivatives via Bipolar Alternating Current Electrolysis

○Miku Yoshizawa<sup>1</sup>, Kanamu Hayashi<sup>2</sup>, Tomohide Takami<sup>3</sup>, Naoto Kuwamura<sup>3</sup> (1.Appl. Chem. Eng., Grad. Sch. Eng., Kogakuin Univ., 2.Dept. Appl. Chem., 3.Div. Liberal Arts, Kogakuin Univ.)

---

[8p-P02-12]

## Large-scale data analysis of the stiffness of FUCCI HeLa cells grown on a ferroelectric crystal

○ALEXIS BOROWIAK<sup>1,2</sup>, YOHEI KONO<sup>1,2</sup>, TAKESHI SHIMI<sup>1,2</sup>, TAKESHI FUKUMA<sup>1,2</sup> (1.Kanazawa Univ., 2.NanoLSI)

---

[8p-P02-13]

## Exploring the elastic properties of beating dilated cardiomyopathy cells with the Q353R mutation using nanoendoscopy-AFM

○ALEXIS BOROWIAK<sup>1,2</sup>, TAKEHIKO ICHIKAWA<sup>1,2</sup>, YOHEI KONO<sup>1,2</sup>, TAKESHI SHIMI<sup>1,2</sup>, MASAMICHI ITO<sup>3</sup>, RYO NITTA<sup>4</sup>, TAKESHI FUKUMA<sup>1,2</sup> (1.Kanazawa Univ., 2.NanoLSI, 3.The Univ. of Tokyo, 4.Kobe Univ.)

---

[8p-P02-14]

## Tip-scan high-speed AFM observation in organic solution

○Honami Matsui<sup>1</sup>, Christian Ganser<sup>2</sup>, Kenta Tamaki<sup>3</sup>, Feng-Yueh Chan<sup>3</sup>, Takayuki Uchihashi<sup>2,3</sup>, Yoshimitsu Sagara<sup>4</sup>, Shiki Yagai<sup>5</sup>, Prabhat Verma<sup>1</sup>, Takayuki Umakoshi<sup>1</sup> (1.Osaka Univ., 2.Excells, 3.Nagoya Univ., 4.Science Tokyo, 5.Chiba Univ.)

---

[8p-P02-15]

## Development of a knowledge-base and measurement agent for scanning probe microscopy via locally deployed large language models

○(B)Koma Matsumoto<sup>1</sup>, Zhuo Diao<sup>1</sup>, Masayuki Abe<sup>1</sup>, Hayato Yamasita<sup>1</sup> (1.Osaka Univ.)

---

# Si (111) 表面上に形成した単原子金属層の低温・磁場中での 走査トンネルポテンショメトリー測定

Scanning tunneling potentiometry on metal monolayer

films formed on Si(111) at low temperature and under magnetic fields

東大物性研<sup>1</sup>, ライデン大物理<sup>2</sup> ○浜田 雅之<sup>1</sup>, 土師 将裕<sup>1</sup>, 岡崎 淳哉<sup>1</sup>,  
佐藤 優大<sup>2</sup>, 長谷川 幸雄<sup>1</sup>,

ISSP, the Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, Leiden Institute of Physics, Leiden Univ.<sup>2</sup>,

○Masayuki Hamada<sup>1</sup>, Masahiro Haze<sup>1</sup>,

Junya Okazaki<sup>1</sup>, Yudai Sato<sup>2</sup>, Yukio Hasegawa<sup>1</sup>

E-mail: mahamada@issp.u-tokyo.ac.jp

表面の電気伝導は、原子欠陥・表面ステップといった局所欠陥構造の影響を受けるが、低温では電子のコヒーレンス長が長くなるために、電子局在・閉じ込め効果など、電子の波としての性質が顕著となる量子現象・非局所現象が現れることが予想される。これらの現象による電気伝導への寄与に直接実空間でアクセスできる手段として、走査トンネルポテンショメトリー (STP) がある。この手法は、試料表面に平行に電流が流れている状態 (電流フロー状態) での電位分布を、走査トンネル顕微鏡 (STM) による表面像と同時に描き出す手法で、ナノスケールの高い空間分解能と  $\mu\text{V}$  レベルの極めて高い電位分解能を併せ持つ特長がある。これを用いると、表面像から、点欠陥・ステップ・粒界等の構造を原子スケールで評価しつつ、同時に得られた電位像を通じて伝導特性を評価できるので、構造と伝導特性の対応を原子スケールで探ることができる。

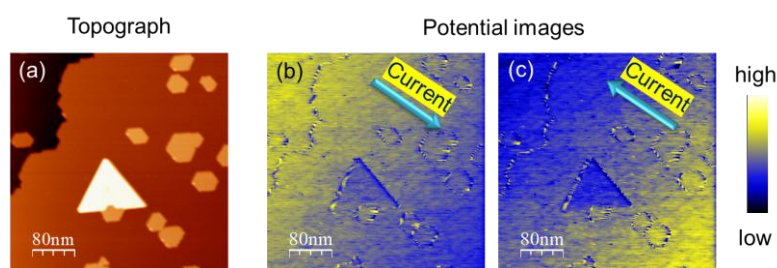


Fig. 1: STP on Pb/Si(111). Topographic image (a) and Potential images (b), which are taken by flipping the current directions.

しかしながら、量子現象やホール効果などが期待できる低温・磁場中での測定はあまりおこなわれていないのが現状である。そこで、我々は、これまで開発した STP 機構[1, 2]を現有の低温 STM に導入することによって、低温・超高真空下の STP 測定を目指して開発を進めてきた[3] 結果、Si 基板上に 1 原子層の Pb 薄膜を形成した金属的な表面状態を持つ清浄表面で、低温 (18.4 K) で STP 測定を行うことに成功した(Fig. 1)。さらに、低温・磁場中での測定を行った結果、ホール効果を示唆する電流方向に垂直な電位勾配があることが分かった。

[1] M. Hamada and Y. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys. 51 125202 (2012).

[2] M. Hamada and Y. Hasegawa, Phys. Rev. B 99, 125402 (2019).

[3] M. Hamada et al., accepted to Physical Review Applied

## パルスフォース AFM の高速化・広範囲化技術の開発

### Development of High-Speed and Wide-Range Pulsed-Force AFM

北大情報科学<sup>1</sup>, 名大院理<sup>2</sup>, (M2)野島拓樹<sup>1</sup>, Chan Feng-Yueh<sup>2</sup>, 小谷崇博<sup>1</sup>, 利光大雅<sup>1</sup>,  
内橋貴之<sup>2</sup>, 岡嶋孝治<sup>1</sup>

Info. Sci & Tech. Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, Nagoya Univ.<sup>2</sup>, Hiroki Nojima<sup>1</sup>, Feng-Yueh Chan<sup>2</sup>, Takahiro  
Kotani<sup>1</sup>, Taiga Toshimitsu<sup>1</sup>, Takayuki Uchihashi<sup>2</sup>, Takaharu Okajima<sup>1</sup>

E-mail: nojima.hiroki.l8@elms.hokudai.ac.jp

原子間力顕微鏡(AFM)は、サンプルの表面形状や力学特性のナノマイクロスケール計測に広く用いられている。パルスフォース AFM(PF-AFM)は、探針を正弦波振動させ、システムの共振周波数を回避させることで測定的高速化が可能である[1,2]。先行研究より、PF-AFM は、単一細胞[3]や組織[4]の機械的特性を高い空間分解能で測定するのに有用であることが示されている。組織は多様なスケールの階層的構造を持つため、組織メカニクス理解には、1 細胞解像度での広範囲計測が望まれている。しかし、探針を一定の速さで押し込むフォースボリューム AFM(FV-AFM)と比較して複雑な制御が必要であるため、そのような計測系は未だ実現していない。そこで、前回の発表において、広範囲スキャナと探針スキャン型的高速 AFM(HS-AFM)を一体化した、AFM 制御システムを LabVIEW-FPGA 上で開発した[5]。本発表では、本 AFM を組織測定へと適用し、広範囲測定における探針・表面間の摩擦の影響を低減する制御法の効果を実証した。さらに、表面形状追従のためのフィードバック・フィードフォワード制御の多段化や、種々の高速 AFM 技術を導入した。その結果、1 辺数 100  $\mu\text{m}$  の測定範囲、解像度数 100 nm で、骨組織サンプルの力学特性を数分で測定できることを可能にした。当日は本 AFM システムの詳細とその性能評価を示すとともに、骨組織の初期脱灰過程の広範囲計測について発表する予定である。

#### 【参考文献】

- [1] HU. Krottil, T. Stifter, H. Qaschipky, K. Weishaupt, S. Hild, O. Marti. Surface And Interface Analysis, 27, 5-6, 336-340 (1999)
- [2] A. RosaZeiser, E. Weilandt, S. Hild, O.Marti. Measurement Science And Technology,8,11,1333-1338 (1997)
- [3] A. Calzado-Martín, M. Encinar, J. Tamayo, M. Calleja, A. San Paulo. ACS Nano, 10, 3365-3374(2016)
- [4] Y. X. Zhou, M. J. Kastner, T. B. Tighe, J. Du. Extreme Mechanics Letters, 41, 101031 (2020)
- [5] 野島拓樹、Chan Feng-Yueh、小谷崇博、利光大雅、内橋貴之、岡嶋孝治、広範囲メカニクス計測のためのパルスフォース AFM 制御システム (第 85 回応用物理学会秋季学術講演会、2024 年 9 月 18 日、新潟)

## 周波数変調オープンループ電位顕微鏡による 真空中での表面電位計測の精度評価

Surface potential measurement accuracy in vacuum by open-loop EPM with FM detection

龍谷大 先端理工<sup>1</sup>, 龍谷大 科技研センター<sup>2</sup> <sup>○</sup>(B)長谷川 滉侑<sup>1</sup>, 山田啓文<sup>2</sup>, 宮戸祐治<sup>1</sup>

Fac. of Advanced Sci. & Tech., Ryukoku Univ.<sup>1</sup>, Joint Res. Ctr. of Sci. & Tech., Ryukoku Univ.<sup>2</sup>

<sup>○</sup>Kosuke Hasegawa<sup>1</sup>, Hirofumi Yamada<sup>2</sup>, Yuji Miyato<sup>1</sup>

E-mail: y220348@mail.ryukoku.ac.jp

高効率な熱電ナノ材料を開発するには、ナノ構造が熱電物性や局所温度分布に与える影響を正確に評価し、それを材料設計に反映することが重要である。我々は、局所的な熱電特性を高分解能に評価する手法として、原子間力顕微鏡 (AFM) を基盤とした手法の開発を行っている。これまでに、真空中において試料に温度勾配を与え、周波数変調型ケルビンプローブフォース顕微鏡 (FM-KFM) を用いて表面電位計測を行うことで、ナノ構造と熱電特性の相関を計測している[1]。KFM では、交流バイアス変調 (変調周波数:  $\omega_m$ ) によって生じる  $\omega_m$  成分の静電気力を打ち消すように、直流バイアスをフィードバック制御することで表面電位を計測する。現在、直流バイアスを試料に加えることを嫌う他の手法と併用して電位計測することを目指している。この場合、直流バイアスを加えることが必要な KFM を使うことは難しい。そこで、本研究では、FM-KFM と同等の情報を取得可能なオープンループ電位顕微鏡 (OL-EPM) に着目した。この手法では、バイアス変調によって生じる振動の  $\omega_m$  成分と  $2\omega_m$  成分の力信号をとともに計測し、それらの信号の比から、直流バイアスを加えることなく、計算により電位情報を得ることができる[2]。しかし、OL-EPM は通常、液中で実施されることから、本実験では、真空環境下での FM 検出方式の OL-EPM によって得られた表面電位について、その測定精度を検証することとした。その結果、電位精度にはカンチレバーの振動振幅依存性があり、振幅が大きくなると測定電位の精度が低下することが分かった。

Fig.1 に測定結果を示す。測定では、精度検証のため、HOPG 試料に加えた直流バイアスを画像中央位置で意図的に 0 V から 0.1 V に変化させ、このとき OL-EPM により得られた表面電位像が Fig. 1 となる。従って、本来は 0.1 V の電位変化が観察されるべきであるが、同図 (a) [振幅 7 nm<sub>p-p</sub> と比較的大きな場合] の中央部には明確な電位差が観察されず、十分な測定感度が得られていない。一方、同図 (b) [振幅 2 nm<sub>p-p</sub> と小さくした場合] では 0.1 V の電位段差が観測され、安定した電位分布が測定できると判断された。以上のように、測定電位変化は探針の振動振幅に依存するため、振動振幅が電位測定の精度の重要な要因であると考えられる。

[1] Y. Komatsubara, Y. Miyato *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 63, 04SP85 (2024) [2] N. Kobayashi *et al.*, Rev. Sci. Instrum. 81, 123705 (2010)

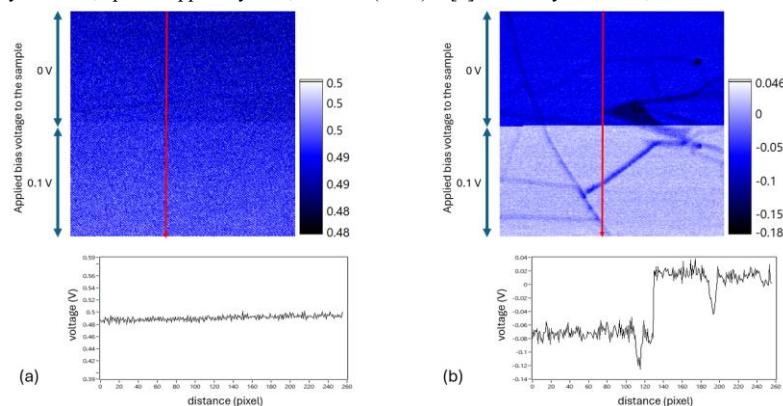


Fig. 1: Surface potential images obtained by OL-EPM with the oscillation amplitude of 7 nm<sub>p-p</sub> (a) and 2 nm<sub>p-p</sub> (b). (Setpoint of tip-sample regulation:  $\Delta f = -8$  Hz for (a),  $-40$  Hz for (b); AC bias modulation condition:  $f_m = 500$  Hz,  $V_{ac} = 1$  V<sub>p0</sub>.)



# ヘテロダイン振幅変調ケルビンプローブフォース顕微鏡による 有機薄膜トランジスタの時間分解電位分布評価

## Time-Resolved Potential Measurement of Organic Thin-Film Transistors Using Heterodyne-Amplitude-Modulation Kelvin-probe Force Microscopy

京大工<sup>1</sup>, °日比 功太<sup>1</sup>, 小林 圭<sup>1</sup>

Dept. of Electronic Sci. & Eng., Kyoto Univ.<sup>1</sup>, °Kota Hibi<sup>1</sup>, Kei Kobayashi<sup>1</sup>

E-mail: hibi.kota.63z@st.kyoto-u.ac.jp

有機薄膜トランジスタ (OTFT) は、柔軟性や軽量性、製作プロセスの容易性等の特徴から様々な分野での応用が期待されているが、その性能はしばしば有機/無機界面における注入障壁やグレイン境界のトラップによって制限されてしまう。

われわれは、OTFT におけるキャリアの注入・輸送現象の解明に向けて、時間分解ケルビンプローブフォース顕微鏡 (tr-KFM) を用いて動作中の OTFT における局所的な電位分布をナノスケールの空間分解能かつ高い時間分解能で評価する研究を行ってきた。今回、ポンプ・プローブ (PP) 法を用いた tr-KFM である PP-KPM[1]について、その電位分解能をさらに高めるためヘテロダイン振幅変調 (HAM) 方式[2]を組み合わせ、PP-HAM-KFM を開発した。Fig. 1 に PP-HAM-KFM のセットアップを示す。

PP-HAM-KFM の動作確認のため、ジナフトチエノチオフェン (DNTT) を用いた OTFT のゲート電極に負電圧パルスを印加し、チャネルへ正孔が注入される過程における電位分布の時間変化を評価した。時間分解能は 10  $\mu\text{s}$  とした。Fig. 2 に示す通り、ゲート電圧に追従してチャネル電位が全体的に低下するが、一部のグレインにおいて正孔が蓄積され、電位低下が遮蔽されることが分かる。

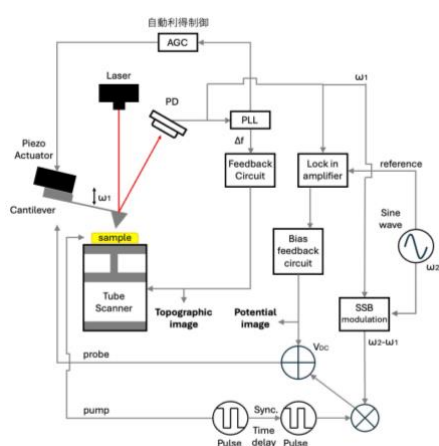


Fig. 1: Schematic diagram of HAM-PP-KFM.

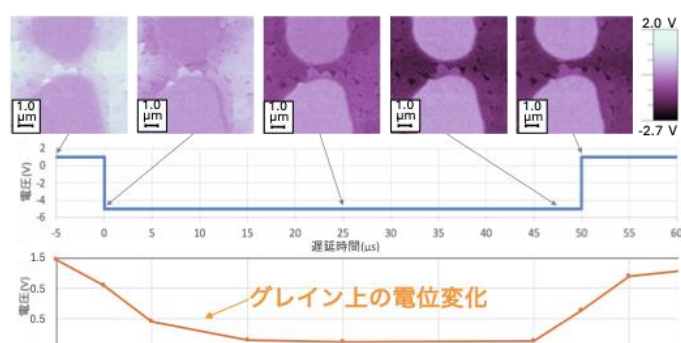


Fig. 2: Sequential surface potential images of OTFT obtained by HAM-PP-KFM.

[1]有長ら, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 17p-K503-9 (2025).

[2]Y. Sugawara, et al., *Appl. Phys. Lett.* **100**, 223104 (2012).

# qPlus AFM によるイオン液体・水混合液体の界面溶媒和構造分析

## Interfacial structure of ionic liquid-water mixture probed by qPlus AFM

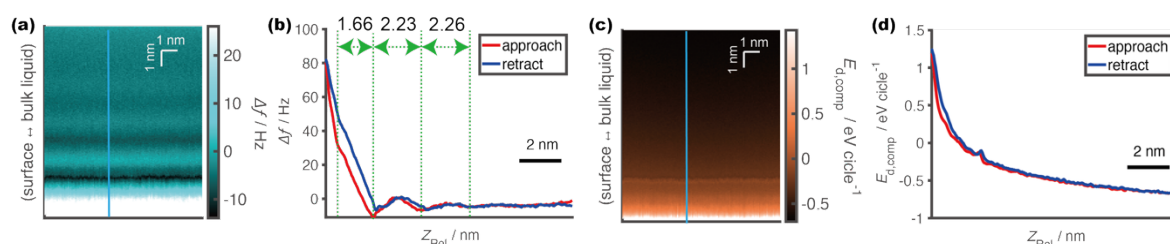
京大院工<sup>1</sup>, <sup>○</sup>(M2) 時任 秀慈<sup>1</sup>, 西脇 悠人<sup>1</sup>, 宇都宮 徹<sup>1</sup>, 一井 崇<sup>1</sup>

Kyoto Univ.<sup>1</sup>, Shuji Tokito<sup>1</sup>, Yuto Nishiwaki<sup>1</sup>, Toru Utsunomiya<sup>1</sup>, Takashi Ichii<sup>1</sup>

E-mail: [tokito.shuji.35x@st.kyoto-u.ac.jp](mailto:tokito.shuji.35x@st.kyoto-u.ac.jp)

イオン液体を構成するカチオンの多くはアルキル鎖などの疎水基を含有する。ある種のイオン液体と水を混合すると、疎水性ドメインと親水性ドメインにナノスケールで相分離することが指摘されている。この液体に金属塩を溶解すると、金属イオンは主に親水性ドメインに局在し、これを電解液とする電析過程において物質輸送が低次元化される。その結果、従来の電解液では電析困難な物質を電析できることが報告されている[1]。このように、イオン液体・水混合液体は次世代の機能性電解液として注目を集めているが、その構造分析は小角 X 線散乱 (SAXS) や計算機シミュレーションにとどまり、電気化学反応に最も重要な固液界面については十分な知見が得られてこなかった。そこで本研究では、イオン液体・水混合液体と固体基板界面構造について、qPlus センサを用いた周波数変調 AFM[2]により分析を行った。

1-hexyl-3-methylimidazolium chloride (HMI-Cl) と H<sub>2</sub>O をモル比 2:15 で混合し、マイカ基板との界面を AFM 分析した。Fig. 1(a)(c)はその二次元周波数シフトマップと、同時に撮像した二次元エネルギー散逸マップであり、(b), (c)はそれぞれ(a), (c)の水色の線上で取得したラインプロファイルである。(a)において 1.66-2.26 nm の厚さの層状構造が確認された。イオン液体はイオンペアサイズの層状構造を界面に形成することがよく知られるが、HMI-Cl においてそれはおよそ 0.7 nm であり、それよりも明らかに大きい。また、水分子サイズ (0.2-0.3 nm) よりも明らかに大きく、さらに SAXS により測定されたドメインサイズ (~2 nm[1]) とよく一致した。すなわち、固液界面においては HMI-Cl と H<sub>2</sub>O による層状のナノ構造が形成されていることが示唆された。また、エネルギー散逸-距離曲線 (Fig. 1(d)) にピーク状の増減が確認された。この結果は、表面最近接層がそれ以外と異なる力学物性を持つことを示唆している。



**Figure 1.** 2D maps of resonance frequency shift ( $\Delta f$ ) (a) and energy dissipation ( $E_d$ ) (c) obtained at the an interface between HMI-Cl/H<sub>2</sub>O mixture (molar ratio 2:15) and a mica substrate.  $\Delta f$ -z curve (b) and  $E_d$ -z curve (d) were obtained along blue lines in (a) and (c), respectively.  $f_0 = 16794$  Hz,  $Q = 81$ ,  $S = 95.7$  V  $\mu\text{m}^{-1}$   $n = 42.5$  fm Hz<sup>-1/2</sup>,  $A_{p-p} = 296$  pm

[1] Y. Murakami *et al.* *Adv. Funct. Mater.* 2418621 (2025)

[2] T. Ichii *et al.* *J. Phys. Chem. C* **125**, 26201(2021)

## TERS による転写グラフェンの評価

### TERS evaluation of the transferred graphene films

豊田工大工 〇(M1)瀧川幸幹, 廣澤和典, 佐々木博史, Kanishka De Silva, 原正則, 吉村雅満

Toyota Technological Institute, 〇Koki Takikawa, Kazunori Hirose, Hirofumi Sasaki

Kanishka De Silva, Masanori Hara, Masamichi Yoshimura

E-mail: sd25425@toyota-ti.ac.jp

グラフェンは優れた特性を有しているため、近年では半導体やバイオセンサーなどの電子デバイスへの応用が期待されている[1]。しかし、金属基板上での成膜後、用途に応じた基板上への転写が必要である。転写グラフェンにはナノスケールのシワや残留物が生じ、機械的強度、キャリア移動度などのグラフェンの特性に悪影響を及ぼすため、転写方法の確立が必須となっている。最も欠陥が少なく、簡便に行えるバブル転写法でも支持体を完全除去することは困難であり[2]、転写グラフェンをナノレベルで観察することにより、最適な転写条件を探索する必要がある。

ナノカーボン材料の構造評価法として、探針増強ラマン分光法 (Tip-Enhanced Raman Spectroscopy : TERS)がある。しかし、従来のギャップモード TERS では測定試料を金属基板上に配置する必要があるため、デバイスを想定した SiO<sub>2</sub> 基板を使用する場合は、ノンギャップモードでも測定できる高感度 TERS 用探針が必須となる[3]。本研究では、独自に高感度なノンギャップ用探針を作製し SiO<sub>2</sub> 基板上に転写したグラフェンを評価した。探針は、Si カンチレバーを 1000℃ で加熱し SiO<sub>2</sub> 膜を形成した後、銀をスパッタ蒸着し、HAuCl<sub>4</sub> 溶液に浸漬して Au-Ag の合金を形成した後、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[4]。

試料として熱化学気相成長法により Cu 基板上に合成した単結晶グラフェンを、バブル転写法を用いて SiO<sub>2</sub> 基板上に転写したものをを用いた。Fig.1 (b)に AFM 形状像、(c)に 2D ピークの TERS マッピング像を示す。転写されたグラフェン膜が 2D マッピングにより観察される。このほかの局所構造解析の結果は当日報告する。

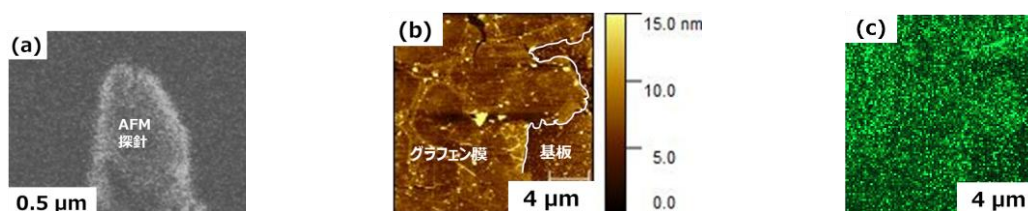


Fig.1 (a)SIM image of TERS tip after FIB processing, (b)AFM height image of graphene, (c) TERS mapping of 2D peak.

#### 参考文献:

- [1] K.S. Novoselov *et al.*, *Nature*, 2012, **490**, 192-200.
- [2] X. Li *et al.*, *Nano Lett.*, 2009, **9**, 4359-4363.
- [3] W. Su, *et al.*, *Chem. Commun.*, 2016, **53**, 8227-8230.
- [4] 廣澤和典ほか、18a-B4-6, 第 85 回応用物理学会秋期学術講演会 (2024、朱鷺メッセ)

## 絶縁膜上の銅フタロシアニン分子の光誘起力測定

## Photo-induced force measurements of copper phthalocyanine molecules on insulating films.

阪大院工 (M2) °松谷 和歩, 高柳 圭佑, 菅原 康弘

Graduate School of Engineering, UOsaka, °Kazuho Matsutani, Keisuke Takayanagi, Yasuhiro Sugawara

E-mail: [matsutanik@ap.eng.osaka-u.ac.jp](mailto: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、光誘起力を高感度・高分解能に測定するため、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 方式を開発した[1, 2]。また、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 を開発した[3]。その結果、Ag 金属基板上に形成した多層のペンタセン分子膜の光誘起力像を分子スケールで観察することに成功した[4]。金属基板上の分子の PiFM 測定において、単層の分子の場合、分子の波動関数が金属基板の影響を受けてしまう。そこで金属基板上に薄い絶縁膜を形成し、この問題を解決することを目指した。

[実験と結果] 金属基板としては Ag(110)表面を用い、絶縁膜として NaCl 膜を用いた。清浄化した Ag(110)金属表面上に数原子層の NaCl 膜を蒸着し、その上に銅フタロシアニン分子 (CuPc) を蒸着した (図 1)。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。得られた PiFM 測定結果の詳細については当日に発表する。

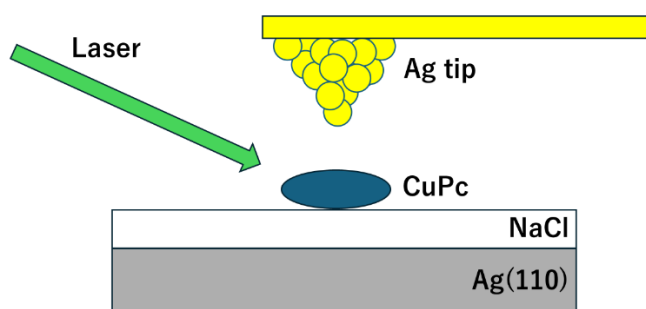


Fig. 1. Tip-sample structure for PiFM system.

## 【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. Sugawara et al., *Nature communications*, **12**, 3865 (2021).
- [3] T. Yamamoto, Y. Sugawara, *Rev. Sci. Instrum.*, **94**, 033702(2023).
- [4] T. Yamamoto, Y. Sugawara, et al. *ACS Nano*, **18**, 1724 (2024).

P 偏光/S 偏光を用いた光誘起力顕微鏡による  
銅フタロシアニン分子の光誘起力像の取得

Obtaining photo-induced force images of copper phthalocyanine molecules  
using a photo-induced force microscope with P-polarized and S-polarized light

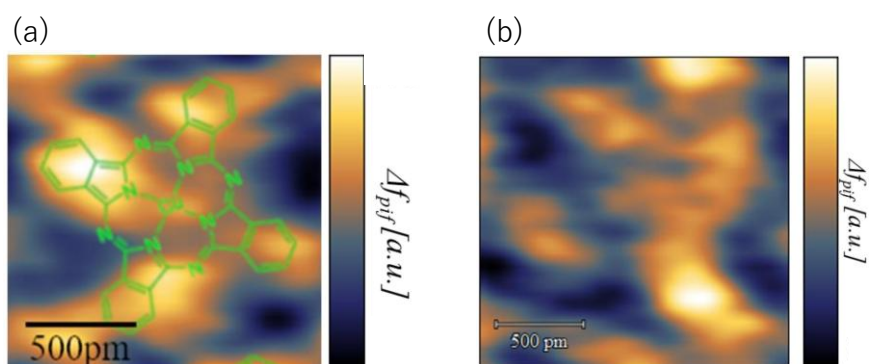
阪大院工 ○(M2) 高柳 圭佑, 山田 喬昭, 菅原 康弘

Graduate School of Engineering, UOsaka, ○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・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、入射光の電場が PiFM 測定にもたらす影響を調べるため、P 偏光/S 偏光のレーザー光を用いて光誘起力像を取得した。ここでは、その結果について報告する。

【実験と結果】測定材料としては、銅フタロシアニン分子を用いた。銅フタロシアニン分子を Ag(100)基板上に加熱温度 300°C 以上で 4 分間蒸着させた後、200°C で 30 分間加熱することによって単層膜を作製した。カンチレバーは市販の金コート Si カンチレバーを使用した。P 偏光/S 偏光による光誘起力像を図に示す。発表当日には、実験結果の詳細を発表する予定である。



**Fig.1** PiFM images of (a) P-polarized and (b) S-polarized light, respectively.

【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).



# Au(110) 基板に吸着したフラーレンの構造変化観察

## Observation of Structural Changes of Fullerene Adsorbed on Au(110)

東洋大理工<sup>1</sup>, °(B)川井 遼太<sup>1</sup>, 和田 光翔<sup>1</sup>, 佐伯 直哉<sup>1</sup>, 片野 諭<sup>1</sup>

Faculty of Science and Engineering, Toyo Univ.<sup>1</sup>, ° Ryota Kawai<sup>1</sup>, Mitsuto Wada<sup>1</sup>,

Naoya Saeki<sup>1</sup>, Satoshi Katano<sup>1</sup>

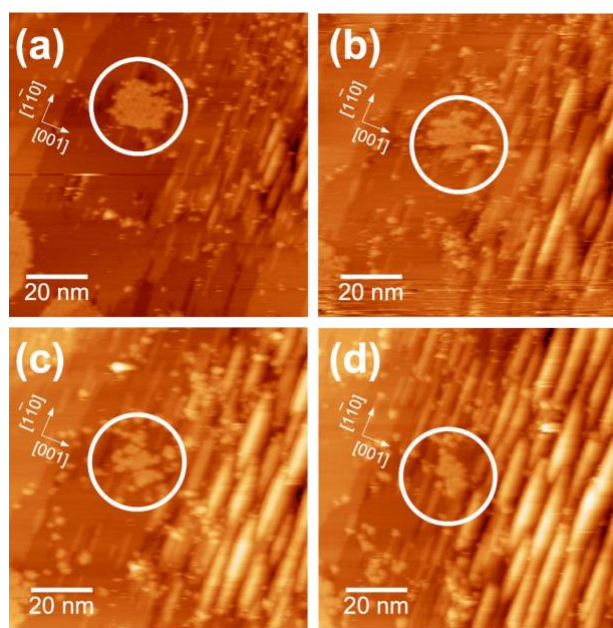
E-mail: s16D02200416@toyo.jp

特異な分子構造と優れた電気的特性を有するフラーレン ( $C_{60}$ ) は、ナノテクノロジーや有機エレクトロニクス分野での応用が期待され、近年精力的に研究が進められている。とりわけ、金属表面における  $C_{60}$  の成膜過程を明らかにすることは、太陽電池や有機発光素子などの実用化において重要である。本研究では、Au(110)基板に吸着させた室温下における  $C_{60}$  の表面拡散を走査トンネル顕微鏡 (STM) で観察した。本発表では、 $C_{60}$  の表面拡散によって誘起される特異な表面構造の形成過程を STM 像の連続測定によって明らかにした結果について報告する。

実験は、超高真空装置 (真空度:  $2.0 \times 10^{-10}$  Torr) を用いて行われた。Ar<sup>+</sup>スパッタリングとアニーリングにより Au(110)単結晶基板を清浄化した。その後、蒸着装置を用いて  $C_{60}$  を Au(110)基板上に室温で吸着させ、試料基板を 473 K でアニール処理した。STM 観察は W 探針を用いて室温 (297 K) で行った。

Au(110)基板に吸着した  $C_{60}$  の STM 像を Fig. 1(a)に示す。個々の  $C_{60}$  は輝点として観察され、それらが凝集したアイランド構造を形成した。アイランドを形成している  $C_{60}$  は比較的安定に観察されるのに対して、孤立した  $C_{60}$  は表面拡散のため頻繁に吸着位置が変わる様子が観察された。

Fig. 1(b)-1(d)は、Fig. 1(a)と同じ領域を連続観察し、それぞれ、90 分後、130 分後、210 分後に得た STM 像である。サンプルバイアス電圧 ( $V_s$ ) 2.0 V, トンネル電流 ( $I_t$ ) 0.2 nA の条件下で STM 測定を続けると、 $C_{60}$  のアイランド (図中の白枠内) が時間経過によって崩壊し、孤立した  $C_{60}$  が多く観察されるようになった。興味深いことに、 $C_{60}$  のアイランドが崩壊していくにつれて、基板の  $[1\bar{1}0]$  方向に沿って一次元の棒状構造が出現し時間の経過とともに大きく成長することがわかった。このような  $C_{60}$  アイランドの崩壊と棒状構造の出現は、 $V_s$  が 2.0 V より小さいと観察されず、探針からの電圧印加によって誘起される  $C_{60}$  の吸着構造変化に起因すると考えられる。



**Fig. 1** (a)-(d) Sequential STM images of  $C_{60}$  on Au(110), showing structural changes in nanoscale at room temperature. All STM images were obtained with  $V_s = 2.0$  V and  $I_t = 0.2$  nA.

# 液中 FM-AFM / 探針増強ラマン分光複合装置の開発

## Development of tip-enhanced Raman spectroscopy based on liquid FM-AFM

京大院工<sup>1</sup> <sup>○</sup>伊藤 正尚<sup>1</sup>, 小林 圭<sup>1</sup>

Dept. of Electronic Sci. & Eng., Kyoto Univ.<sup>1</sup>, <sup>○</sup>Masanao Ito<sup>1</sup>, Kei Kobayashi<sup>1</sup>

E-mail: m.ito@piezo.kuee.kyoto-u.ac.jp

液中周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)の発展により、液中環境において原子・分子レベルの表面構造や水和・溶媒和構造が計測可能となった。一方、プローブ顕微鏡とラマン分光法とを組み合わせることによって局所的な化学分光を可能にする手法として、探針増強ラマン分光法 (tip-enhanced Raman spectroscopy: TERS)[1]が知られている。特に AFM をベースとした TERS (AFM-TERS)は、試料に原理的な制約がなく試料表面の諸物性との相関評価も可能であることから有望である。最近では液中 AFM-TERS を用いて二次電池材料や生体試料の化学計測を行った研究が報告され始めているが[2-4]、構造計測の分解能の観点では改善の余地がある。そこで、二次電池材料の微細な構造・組成と反応との相関や、生体分子の構造と機能との相関に新たな知見を与えるため、液中での原子・分子レベルの表面構造や水和・溶媒和構造の計測と、ナノスケール化学分光とを同時に行うことができる、高分解能液中 FM-AFM-TERS 装置を開発することにした。

TERS 装置においては微弱なラマン散乱光を効率的に収集するため、開口数の大きいレンズを試料にできる限り近づけることが重要である。そこで、液中 FM-AFM の性能と高効率なラマン計測とを両立させるため、光てこ光学系、光熱励振光学系、ラマン励起・検出系は全て共通の対物レンズを用いることとした(Fig. 1)。また、各光学系のレーザスポット位置を独立して調節できる光学機構を設計した(Fig. 2)。本発表では、これらの設計指針と、各機構の動作確認結果について報告する。

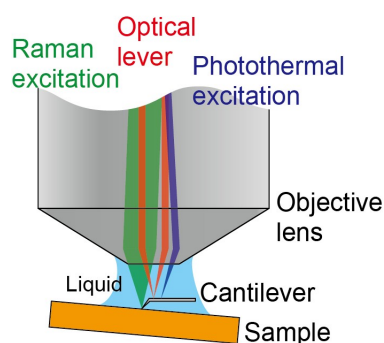


Fig. 1: Schematic of the objective lens for multiple laser beams for lights for optical lever, photothermal excitation and Raman spectroscopy.

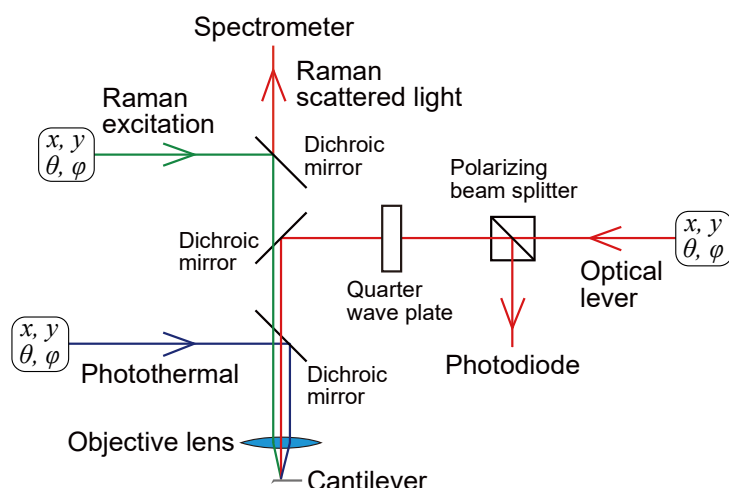


Fig. 2: Schematic diagram of the optical system for Liquid-FM-AFM/TERS instrument.

- [1] R. M. Stöckle et al., *Chem. Phys. Lett.* **318**, 131 (2000).
- [2] X. Meng et al., *Rev. Sci. Instrum.* **93**, 073707 (2022).
- [3] T.-X. Huang et al., *Nat. Catal.* **7**, 646 (2024).
- [4] Y. Huang et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **15**, 10190 (2024).

# バイポーラ交流電解法とチオ尿素誘導体を用いた 塩化金酸を安定に生成する手法の開発

## Stable Preparation of Chloroauric Acid Using Thiourea Derivatives via Bipolar Alternating Current Electrolysis

工学院大化学応用学専攻<sup>1</sup>, 工学院大応用化学科<sup>2</sup>, 工学院大教養<sup>3</sup>

吉澤 深玖<sup>1○(M2)</sup>, 林 奏夢<sup>2</sup>, 高見 知秀<sup>3</sup>, 桑村 直人<sup>3</sup>

○(BC) Miku Yoshizawa<sup>1</sup>, Kanamu Hayashi<sup>2</sup>, Tomohide Takami<sup>3</sup>, Naoto Kuwamura<sup>3</sup>

E-mail: bm24051@g.kogakuin.jp (Yoshizawa), takami@cc.kogakuin.ac.jp (Takami)

近年、都市鉱山の活用や資源循環の観点から、使用済み電子機器からの貴金属回収が注目されている。なかでも金は高い経済価値を有しており、その効率的な回収法の確立が求められている。バイポーラ交流電解[1]は外部配線を必要としない簡便な電解法として有望であるが、電極材料や電解液の条件によって反応挙動が大きく変化し、再現性のある塩化金酸の生成が困難であった。本研究では、電解液に  $\text{CaCl}_2\text{aq}$  を用いたバイポーラ交流電解でチオ尿素やメチルチオ尿素の添加を行ったところ、再現性よく金を安定な塩化金酸水溶液として溶出が出来たので報告する。

本実験で用いた実験装置を Fig.1 に示す。装置の詳細は既報[2]の通りである。

生成した塩化金酸の写真を Fig. 2

に示す。 $\text{KClaq}$ 、 $\text{NaClaq}$  を電解液に用いてチオ尿素を入れると白い沈殿物が得られるのに対して、 $\text{CaCl}_2\text{aq}$  ではチオ尿素を加えると塩化金酸水溶液が安定に生成された。この差は  $\text{Cl}^-$  濃度の違いでは説明できず  $\text{Ca}^{2+}$  が反応において重要な化学的役割を果たしている可能性が示唆された。すなわち、 $\text{Ca}^{2+}$  がチオ尿素の分解を抑え、反応中間体の安定化や金の

酸化・錯体形成に有利な溶液環境を創製していると考えられる。以上のことから、 $\text{CaCl}_2$  は単なる  $\text{Cl}^-$  供給源ではなく、反応系の確立に不可欠であると結論づけた。

今後は、NMR やラマン分光などを用いて反応機構を詳しく解析するとともに、他の二価カチオンとの比較により  $\text{Ca}^{2+}$  の特異性を明らかにする。王水を使わずに金を溶解できる本手法は、安全かつ低環境負荷の金回収技術として、都市鉱山や電子廃材からの金回収への応用が期待される。

[1] S. E. Fosdick *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 10438.

[2] M. Yoshizawa *et al.*, *Gold. Bulletin* **2025**, 58, 5.

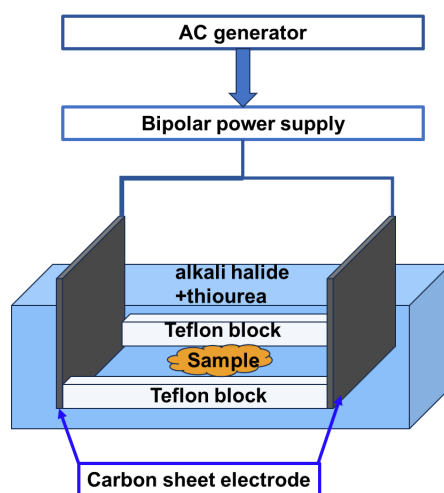


Fig. 1: 本研究で用いた装置の概略図

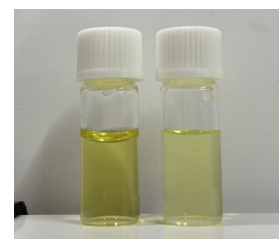


Fig. 2:  $\text{CaCl}_2\text{aq}$  を電解液に用いて生成した塩化金酸水溶液の写真。

(左)チオ尿素を添加、  
(右)メチルチオ尿素を添加。

## **Large-scale data analysis of the stiffness of FUCCI HeLa cells grown on a ferroelectric crystal**

**Kanazawa Univ.<sup>1</sup>, NanoLSI<sup>2</sup>, °Alexis S. Borowiak<sup>1,2</sup>, Yohei Kono<sup>1,2</sup>, Takeshi Shimi<sup>1,2</sup>, Takeshi Fukuma<sup>1,2</sup>**

**E-mail : [aborowiak@staff.kanazawa-u.ac.jp](mailto:aborowiak@staff.kanazawa-u.ac.jp)**

In the past decade, researchers have explored ferroelectric materials as virtual electrodes for studying biological specimens. Traditionally, applying a direct electric field to cells requires small, metallic electrodes, which may not be biologically compatible. Ferroelectric materials provide a promising alternative due to their spontaneous electric polarization, removing the need for an external circuit. This study examines the mechanical properties of FUCCI (Fluorescent Ubiquitination-based Cell Cycle Indicator) HeLa cancer cells grown on a ferroelectric crystal with different polarities using the JPK AFM QI mode, enabling the extraction of mechanical properties of cancer cell membranes taken in the G1 phase from 50,000 force curves. Our results demonstrate that ferroelectric surfaces can modulate the ionic environment of cells, affecting cell stiffness in response to the crystal's polarity and the surrounding ionic species.

## **Exploring the elastic properties of beating dilated cardiomyopathy cells with the Q353R mutation using nanoendoscopy-AFM**

**Kanazawa Univ.<sup>1</sup>, NanoLSI<sup>2</sup>, The Univ. of Tokyo<sup>3</sup>, Kobe Univ.<sup>4</sup>, °Alexis S. Borowiak<sup>1,2</sup>, Takehiko Ichikawa<sup>1,2</sup>, Yohei Kono<sup>1,2</sup>, Takeshi Shimi<sup>1,2</sup>, Masamichi Ito<sup>3</sup>, Ryo Nitta<sup>4</sup>, Takeshi Fukuma<sup>1,2</sup>**

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

Researchers are currently extensively investigating laminopathies to understand the underlying mechanisms and ultimately find a potential cure. Laminopathies are genetic disorders in humans caused by mutations in the LMNA gene. This gene encodes lamins A and C, which are components of the nuclear lamina that underlie the inner nuclear membrane. One hypothesis regarding the origin of laminopathies is the structural hypothesis: LMNA mutations weaken the lamina's structure, leading to misshapen and softened nuclei that cause local DNA damage due to mechanical stress. Understanding the mechanical properties of these diseases presents a key challenge, as there is no specific treatment for laminopathies. Nanoendoscopy-AFM is a newly developed technique that can directly image 3D structures inside a cell using a nano-needle-like AFM tip. In this communication, we propose to expand this technique by comparing the elasticity of the nucleus in human-induced Pluripotent Stem Cells -cardiomyocytes with the Q353R mutation and without a laminopathy mutation (Wild Type and Rescue cells), using a new approach called Direct Nuclear Elasticity Measurements (DNEM) through nanoendoscopy-AFM, to find evidence supporting the structural hypothesis of laminopathies.



## 有機溶媒中でのチップ走査型高速 AFM 観察

### Tip-scan high-speed AFM observation in organic solution

阪大院工<sup>1</sup>, Excells<sup>2</sup>, 名大院理<sup>3</sup>, 科学大物質<sup>4</sup>, 千葉大院工<sup>5</sup>

○松井穂菜美<sup>1</sup>, Christian Ganser<sup>2</sup>, 玉木健太<sup>3</sup>, Feng-Yueh Chan<sup>3</sup>, 内橋貴之<sup>2,3</sup>, 相良剛光<sup>4</sup>,  
矢貝史樹<sup>5</sup>, Prabhat Verma<sup>1</sup>, 馬越貴之<sup>1</sup>

Osaka Univ.<sup>1</sup>, Excells<sup>2</sup>, Nagoya Univ.<sup>3</sup>, Science Tokyo<sup>4</sup>, Chiba Univ.<sup>5</sup>

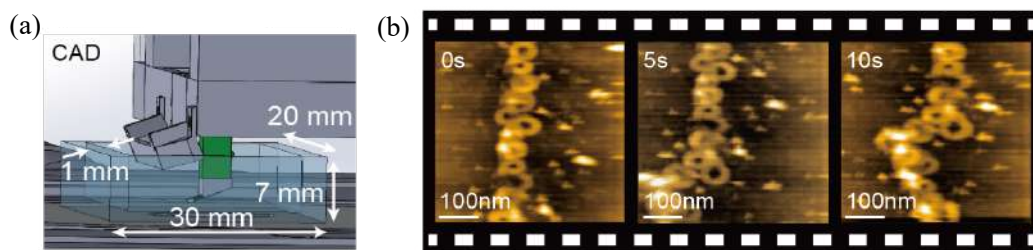
○Honami Matsui<sup>1</sup>, Christian Ganser<sup>2</sup>, Kenta Tamaki<sup>3</sup>, Feng-Yueh Chan<sup>3</sup>, Takayuki Uchihashi<sup>2,3</sup>,

Yoshimitsu Sagara<sup>4</sup>, Shiki Yagai<sup>5</sup>, Prabhat Verma<sup>1</sup>, Takayuki Umakoshi<sup>1</sup>

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

高速原子間力顕微鏡（高速 AFM）は、試料の動態を高時空間分解能で可視化できるため、生命科学のみならず近年では超分子・高分子科学など化学分野でも重要な観察ツールとなっている[1,2]。さらに、近年開発されたチップ走査型的高速 AFM は、倒立型光学顕微鏡との複合化が可能であり、高速 AFM の分析能を飛躍的に高められるため、化学分野でもその活用が求められている[3]。しかし、チップ走査型高速 AFM では、観察溶液の表面張力でメニスカスを形成し、溶液を保持する。そのため、表面張力の低い有機溶媒中で観察することは困難であり、有機溶媒中での動態が重要な超分子などへの応用は限定的であった。

本研究では、有機溶媒を保持するためのガラス製セルを作製し、有機溶媒中でのチップ走査型高速 AFM 観察を実現した。セルは、チップ走査型高速 AFM の操作に影響しないようサイズ等を最適設計し、特注作製した(Fig. 1(a))。本セルを用いて、チップ走査型高速 AFM でカーボンナノチューブをエタノール中で観察できることを確認した。さらに、らせん状超分子も[4]、n-オクタン(Fig. 1(b))、n-ヘキサン、2,2,4-トリメチルペンタン中など様々な有機溶媒中で観察できた。本発表では、その他の超分子の高速 AFM 観察についても報告する予定である。本成果により、チップ走査型高速 AFM の有機溶媒中観察が可能となったため、今後は例えば超分子ダイナミクスの構造・光学特性同時解析などを通して、超分子・高分子科学の発展に貢献できると期待する。



**Fig. 1. (a) CAD image of cell (b) Tip-scan high-speed AFM images of supermolecules in n-octane**

[1] T. Ando *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **98**, 12468–12472 (2001).

[2] T. Fukui *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 15465–15470 (2018).

[3] S. Fukuda *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 073706 (2013).

[4] K. Tamaki *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **146**, 22166–22171 (2024).

# ローカルデプロイする大規模言語モデルを用いた走査型プローブ顕微鏡ナレッジベースと計測 Agent の構築

## Development of a knowledge-base and measurement agent for scanning probe microscopy via locally deployed large language models

阪大基礎工<sup>1</sup>、○松本 幸真<sup>1</sup>、Diao Zhuo<sup>1</sup>、山下 隼人<sup>1</sup>、阿部 真之<sup>1</sup>

The University of Osaka<sup>1</sup>, ○Kouma Matsumoto<sup>1</sup>, Zhuo Diao<sup>1</sup>, Hayato Yamashita<sup>1</sup>, Masayuki Abe<sup>1</sup>, E-mail: diao.zhuo.es@osaka-u.ac.jp

走査型プローブ顕微鏡 (SPM) は、ナノスケールの表面構造を可視化するためのツールとして広く使われている。しかし、SPM 計測中には探針と試料表面の状態が変化するため、様々な課題が生じ、データ取得プロセスの効率が低いとされており、そのため SPM 実験の成功は現状では、(1) 操作者の経験と (2) 実験にかかる時間に大きく依存する。(1) については、装置の原理から実際の操作に至るまで、良好な結果を独力で取得できるようになるには、通常数か月にわたる訓練が必要である。(2) については、AI を導入することで、これまで労力を要していた SPM 実験の自動化が可能となり、作業効率を大幅に向上させることができる<sup>[1]</sup>。本研究では、大規模言語モデル (LLM) による論文の読解パイプラインを構築し、SPM のナレッジベースを自動的に拡充することで、装置の教育・訓練効率を高めることを目指した。さらに、自動スキャンに関しては、我々が過去 ChatGPT をサーバー上で動作させて実現していたシステム<sup>[2]</sup>と比較して、よりコンパクトな LLM を採用し、finetune によって同等のタスクを実現した。このシステムは家庭用 GPU 上でもローカル的に動作し、プライバシー性の向上とコスト削減を実現しただけではなく、低遅延な制御やカスタマイズの可能性を提供することで、SPM の AI 自律制御に貢献できる。

図 1(a) は、SPM に関するナレッジベース拡張のために、ドキュメントを大規模言語モデル (LLM) に学習させるための知識データベース構築パイプラインを示す。ドキュメントは、LLM の最大トークン長に収まるように小さな段落に細分化され、各段落ごとに異なるプロンプトを用いて知識点を自動抽出する。このプロセスでは、ChatGPT を用いた Bootstrapped Knowledge Distillation を通じて、高品質な学習データセットを生成する。このデータセットを用いて、3 種類のオープンソース LLM (Llama-3.2、Phi-4、Mistral-v0.3) を 4-bit 量子化した後、QKVO linear layer を fine-tune し、訓練したモデルの精度や応答速度などの性能指標を図 1(b) に示す。その結果、fine-tune 後は全てのモデルで精度の向上が確認された。中でも、最も多くのパラメータ数 (14B) を有する Phi-4 が最高の精度を示し、トークン生成速度は最も遅いという結果 (38 token/s) となったが、自然会話できるレベルには到達している。なお、本研究では fine-tune した LLM を用いて、対話形式で SPM のローモーション制御を行う実験も実施しており、その結果について発表時に示す。

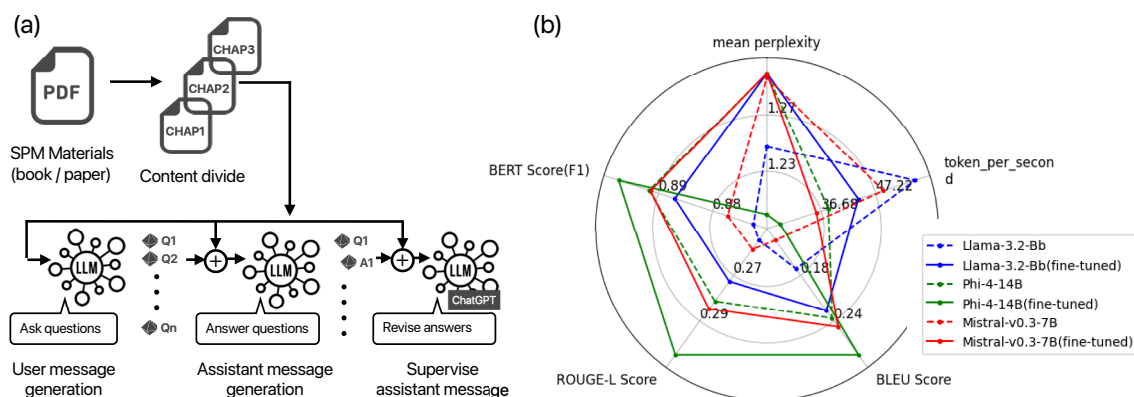


Fig.1(a) 本研究で開発したローカル大規模言語モデル (LLM) による走査型プローブ顕微鏡ナレッジベースの構築方法と、(b) 各種ローカル LLM の finetune 前後のパフォーマンス。

[1] Z. Diao et al., Small Method, **9**, 2400813 (2025), [2] Z. Diao et al., Meas. Sci. Technol., **36**, 047001 (2025)

6 Thin Films and Surfaces | Oral presentation : 6.6 Probe Microscopy

## [9p-N307-1~15] 6.6 Probe Microscopy

[9p-N307-1]

Improvement of spatial resolution in FM-AFM potentiometry using heterodyne method

OEiichi Taji<sup>1</sup>, Gilbert Pado<sup>1</sup>, Ryota Fukuzawa<sup>1</sup>, Hiroaki Benten<sup>1</sup>, Masakazu Nakamura<sup>1</sup> (1.NAIST)

[9p-N307-2]

Dual Bias Modulation Electrostatic Force Microscopy on Cross-section of n-GaN/n-GaN Junction Fabricated by Surface-activated Bonding

OKohhei Mizutani<sup>1</sup>, Sihan Wen<sup>1</sup>, Daichi Kobayashi<sup>1</sup>, Ryota Fukuzawa<sup>1</sup>, Jianbo Liang<sup>3</sup>, Naoteru Shigekawa<sup>3</sup>, Takuji Takahashi<sup>1,2</sup> (1.IIS, Univ. Tokyo, 2.Nano Quine, Univ. Tokyo, 3.Osaka Metropolitan Univ.)

[9p-N307-3]

Observation of PN patterned silicon by Heterodyne Pump-Probe Phase Modulation Kelvin Probe Force Microscopy

OYuto Mukai<sup>1</sup>, Yasuhiro Sugawara<sup>1</sup> (1.Graduate School of Engineering, UOsaka)

[9p-N307-4]

Data Processing Algorithms for Localization 3D Atomic Force Microscopy

ORyoshu Higashi<sup>1</sup>, Ayaka Imamura<sup>1</sup>, Kaito Hirata<sup>2</sup>, Takeshi Fukuma<sup>1</sup>, Kazuki Miyata<sup>1</sup> (1.Kanazawa Univ., 2.Nagoya Inst. Tech.)

[9p-N307-5]

Visualizing Bias-Dependent Changes in Ionic Liquid-SrTiO<sub>3</sub> Interface Structures by 3D scanning force microscopy

OHaohui Zhang<sup>1</sup>, Takashi Sumikama<sup>1</sup>, Kazuki Miyata<sup>1</sup>, Sunao Shimizu<sup>2</sup>, Yoshihiro Iwasa<sup>3</sup>, Takeshi Fukuma<sup>1</sup> (1.Kanazawa Univ., 2.Toyama Prefectural Univ., 3.RIKEN CEMS)

[9p-N307-6]

Combination of infrared vibrational spectroscopy with dissipation measurements using frequency modulation atomic force microscopy II

OYuta Okabe<sup>1</sup>, Yuki Araki<sup>1</sup>, Masahiko Tomitori<sup>1</sup>, Toyoko Arai<sup>2</sup> (1.Kanazawa Univ., 2.JAIST)

[9p-N307-7]

Effect of Cleaning Conditions on the Surface Structure and Properties of Silica Glass

OYuki Araki<sup>1</sup>, Taketoshi Minato<sup>2</sup>, Toyoko Arai<sup>1</sup> (1.Kanazawa Univ., 2.IMS)

[9p-N307-8]

Three-dimensional visualization of charge distribution of biofilms using scanning ion conductance microscopy

OSeima Yamamoto<sup>1</sup>, Moeka Takado<sup>2</sup>, Nobumitsu Hirai<sup>2</sup>, Kenta Nakazawa<sup>1</sup>, Futoshi Iwata<sup>1,3</sup> (1.Shizuoka Univ., 2.Suzuka Collage, 3.RIE Shizuoka Univ.)

[9p-N307-9]

Evaluation of mechanical properties of onion epidermal cells by atomic force microscopy

OShogo Nakamura<sup>1</sup>, Yuka Tsuru<sup>1,2</sup>, Yoichiroh Hosokawa<sup>1,2</sup> (1.Div. Mat. Sci., NAIST, 2.MLC, NAIST)

[9p-N307-10]

Long-Term t-SPEI Mass Spectrometry Imaging Using Fluorinated Probes

○(M1)Takao Yasuda<sup>1</sup>, Kato Tasuku<sup>2</sup>, Otsuka Yoichi<sup>1</sup>, Michisato Toyota<sup>1</sup> (1.Graduate School of Science, Univ. Osaka, 2.School of Science, Univ. Osaka)

---

[9p-N307-11]

Sharpening of electron beam deposited carbon probes for enhancing speed of Nanoendoscopy-AFM

○Ryoya Kanai<sup>1</sup>, Mutsumi Ehara<sup>1</sup>, Keisuke Miyazawa<sup>1,2</sup>, Kazuki Miyata<sup>1,2</sup>, Takeshi Fukuma<sup>1,2</sup> (1.Kanazawa Univ., 2.WPI-NanoLSI)

---

[9p-N307-12]

BioLever AFM Probes: From Concept to Manufacturing

○Adarsh Sandhu<sup>1</sup>, Takeshi Hayasaka<sup>2</sup>, Takayuki Uchihashi<sup>3</sup> (1.UEC Tokyo, 2.Applied NanoStructures, Inc, 3.Nagoya University)

---

[9p-N307-13]

Fabrication of Au-deposited cantilever tips for tip-enhanced Raman spectroscopy (3)

○Shuolei Li<sup>1</sup>, Kei Kobayashi<sup>1</sup> (1.Kyoto Univ.)

---

[9p-N307-14]

Implementation of Lifted Retrace Scan Function for Long-range Force Subtraction Correction of Potential Images Measured by in-liquid AFM

○Kotaro Nishida<sup>1</sup>, Masami Okamoto<sup>1</sup>, Shoken Kojitani<sup>1</sup>, Ryosyu Higashi<sup>1</sup>, Kazuki Miyata<sup>1</sup>, Takeshi Fukuma<sup>1</sup> (1.Kanazawa Univ)

---

[9p-N307-15]

Establishing Conditions for Forming Lead Phthalocyanine Thin Film on HOPG Substrate for Molecular Orientation Detection Experiments by Open-Loop Electric Potential Microscopy

○Hiroto Ogawa<sup>1</sup>, Takashi Sumikama<sup>1</sup>, Takeshi Fukuma<sup>1</sup> (1.Kanazawa Univ.)

---

## ヘテロダイン法による周波数変調型原子間力ポテンシオメトリの 高空間分解能化に関する検討

Improvement of spatial resolution in FM-AFM potentiometry using heterodyne method

奈良先端大, <sup>○</sup>(M2) 田次詠一, Pado Gilbert L., 福澤亮太,

辨天 宏明, 中村雅一

NAIST, <sup>○</sup>Eiichi Taji, Pado Gilbert L, Ryota Fukuzawa,

Hiroaki Benten, Masakazu Nakamura

E-mail: [taji.eiichi.ti4@naist.ac.jp](mailto:taji.eiichi.ti4@naist.ac.jp)

原子間力顕微鏡ポテンシオメトリ (AFMP) では、探針が試料表面に接触した際のカンチレバー電位を、超高入力インピーダンスボルテージフォロア回路を用いて検出することで高分解能な電位像が得られる。しかし、安定な計測のためには、探針と試料とが接触状態または強い間欠接触状態にある必要があり、柔らかい電子材料への計測応用は困難であった。これまでに我々は、周波数変調 AFM (FM-AFM) による非接触動作下において、試料の交流的な電位変化を探針-試料間の静電容量結合を通して検出する FM-AFMP の開発を行ってきた[1]。しかし、探針-試料間の非常に大きな寄生容量により、空間分解能が乏しいという課題がある。今回我々は、寄生容量の影響を抑えるため、FM-AFMP 出力信号のうち探針の振動に伴う容量変化成分を検出するヘテロダイン法[2]によって高分解能化を試みた。

本実験では、市販の FM-AFM 装置をベースとした独自開発の FM-AFMP 装置を用いた (Fig.1)。カンチレバーが自励発振状態にある時、探針-試料間の電位差によって探針振動と同じ周波数 ( $f_1$ ) の変位電流が生じると考えられる。試料に交流電圧 (周波数:  $f_2$ ) が印加されると、その変位電流の振幅も周波数  $f_2$  で変調されるため、AFMP の出力信号に  $f_1$  およびその側帯波の周波数  $f_1 \pm f_2$  成分が現れると予想される。交流電圧印加によって側帯波成分が発生することを確認するため、Pt 両面コート Si カンチレバー (Multi75E-G) を用いて、引力領域 (周波数シフト:  $-155$  Hz) 中で距離フィードバック制御をホールドし、AFMP 出力信号の周波数スペクトルを観察した。被測定試料には、ガラス基板上に成膜された Au 膜を用いた。交流電圧 ( $f_2=1.0$  kHz,  $1.0$  V<sub>p-p</sub>) 印加時と非印加時の AFMP 出力の周波数スペクトルを Fig.2 に示す。両者を比較すると、交流電圧印加により共振周波数  $f_1 = 65$  kHz に加え側帯波周波数  $f_1 \pm f_2$  付近にピークが発生することが確認できる。この側帯波成分を検出することで、FM-AFMP の高分解能化が期待される。

講演では、電圧印加条件と側帯波の関係や、取得された AFMP 像についても議論する。

[1]濱尾他, 2023 年第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 21a-P05-6. [2]Y. Sugiwar, et al., *Appl. Phys. Lett.* **100**, 223104 (2012).

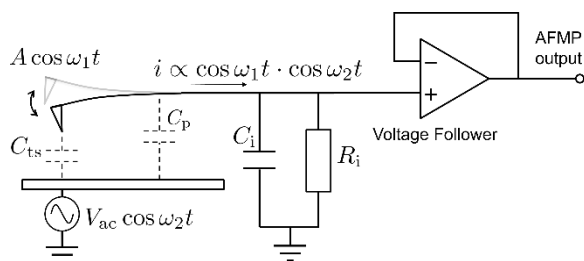


Fig.1 Equivalent circuit diagram of the AFMP.

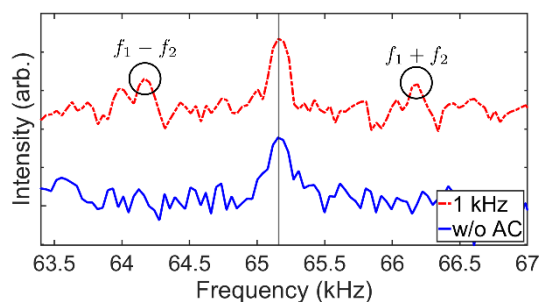


Fig.2 Frequency spectra of the AFMP signals.



# 表面活性化接合法で作製された n-GaN/n-GaN 接合の断面上での 二重バイアス変調静電引力顕微鏡観測

## Dual Bias Modulation Electrostatic Force Microscopy

### on Cross-section of n-GaN/n-GaN Junction Fabricated by Surface-activated Bonding

東大生研<sup>1</sup>/ナノ量子機構<sup>2</sup>, 大阪公大工<sup>3</sup>

○(M2)水谷 航平<sup>1</sup>, 文 思翰<sup>1</sup>, 小林 大地<sup>1</sup>, 福澤 亮太<sup>1</sup>, 梁 剣波<sup>3</sup>, 重川直輝<sup>3</sup>, 高橋琢二<sup>1,2</sup>

IIS<sup>1</sup> / NanoQuine<sup>2</sup>, Univ. Tokyo, Osaka Metropolitan Univ.<sup>3</sup>,

(M2)°Kohhei Mizutani<sup>1</sup>, Sihan Wen<sup>1</sup>, Daichi Kobayashi<sup>1</sup>, Ryota Fukuzawa<sup>1</sup>, Jianbo Liang<sup>3</sup>,

Naoteru Shigekawa<sup>3</sup>, and Takuji Takahashi<sup>1,2</sup>

E-mail: khmz@iis.u-tokyo.ac.jp

二重バイアス変調静電引力顕微鏡 (DEFM) では、探針－試料間に周波数の異なる 2 種の交流電圧を印加した上でその差周波数での静電引力信号を検出することによって、局所的な静電容量の可変周波数測定が可能である[1]. 我々は、この手法を利用することで、表面活性化接合 (SAB) 法[2]により作製された半導体の接合界面の電気的特性やそれに対する熱アニール効果[3]を局所的に評価することを目指している。これまでに、SAB 法で作製された n-Si/n-Si および p-Si/p-Si 接合試料を利用して、界面近傍の状態の観察に DEFM 法が有用であることを確認している[4]. 本研究では、同様に SAB 法により作製された n-GaN/n-GaN 接合試料の断面上での DEFM 観測を通じて接合界面に沿った電気伝導の影響を評価し、接合界面の電気的特性について議論した。

n-GaN/n-GaN 接合の断面を露出させた後、その面上における接合界面付近にて観測された表面形状像および DEFM 信号像を Fig. 1 に示す。なお、同一領域での KFM 測定により、Fig. 1(a)の線 A-B が接合位置に対応する一方、その他の線状の構造は断面露出時の研磨痕であると推定している。Fig. 1(b)より、接合界面で DEFM 信号の増加が見られることがわかる。これは、接合界面以外では、探針－試料表面間の容量に加えて表面空乏層容量が DEFM 信号に影響しているのに対して、接合界面では欠陥等を介した電気伝導により空乏層容量の寄与が低下することで DEFM 信号が増加しているものと考えている[4]. 今後は、熱アニール処理を施した試料に対する DEFM 計測を通じて、同処理の効果についても議論を進める。

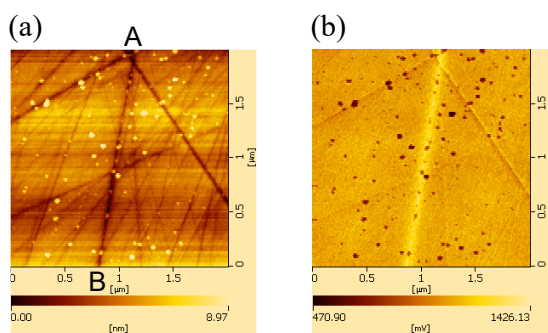


Fig. 1 (a) Topographic and (b) DEFM signal images on cross-section of n-GaN/n-GaN junction.

[1] R. Fukuzawa and T. Takahashi, *Rev. Sci. Instrum.*, **91**, 023702 (2020).

[2] H. Takagi, R. Kikuchi, R. Maeda, T.R. Chung, and T. Suga, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2222 (1996).

[3] K. Sawai, J. Liang, Y. Shimazu, Y. Ohno, Y. Nagai, and N. Shigekawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **62**, SN1013(2023).

[4] D. Kobayashi, R. Fukuzawa, N. Shigekawa, J. Liang, and T. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **64**, 04SP11(2025).

# Heterodyne Pump-Probe 位相変調 ケルビンプローブ力顕微鏡法を用いた PN パターンシリコンの計測

## Observation of PN patterned silicon by Heterodyne Pump-Probe Phase Modulation Kelvin Probe Force Microscopy

阪大院工 ○(M1)向井 優斗, 菅原 康弘

Graduate School of Engineering, Osaka Univ., ○Yuto Mukai, Yasuhiro Sugawara

E-mail:u673363b@ecs.osaka-u.ac.jp

【背景】ケルビンプローブ力顕微鏡(KPFM)は、原子間力顕微鏡(AFM)をベースとし、探針・試料間の接触電位差(CPD)を検出する装置である。しかし KPFM は高い空間分解能を持つ一方で時間分解能が低くダイナミクスの測定には不向きだという問題点があった。これを解決するために開発されたのが pump-probe KPFM である[1]。pump-probe 法を KPFM に応用したこの手法は、一瞬の電気的特性の変化を捉えることを可能にしたが、取得信号が小さく、ノイズの影響を受けやすいという課題があった。

【実験と結果】そこで、我々は、ノイズ低減のためにフィードバック方式に周波数変調方式ではなく位相変調方式を用いた。PLL の帯域制限を超えた高周波交流電圧を印加した測定を可能にするヘテロダイン変調方式を採用した[2-4]。測定試料としては、PN パターンシリコン試料を用いた。N 型領域はウエハーをリン(P)ドーピングして作製されており、密度は  $n = 1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$  である。P 型領域は  $\text{BF}_2$  を 70keV で注入することで作成された。表面での B の密度は  $p = 2 \times 10^{16} / \text{cm}^3$  である。N+領域は As+を 120keV で注入することで作製された。表面での As の密度は  $n^+ = 5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$  である。カンチレバーの材質はシリコンで、表面を PtIr コーティングされている。図 1 には PP-KPFM の模式図を、図 2(a)-2(d)には、実際に測定した pp-KPFM の画像を示す。

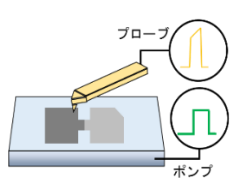


Fig.1 Schematic diagram of PP-KPFM.

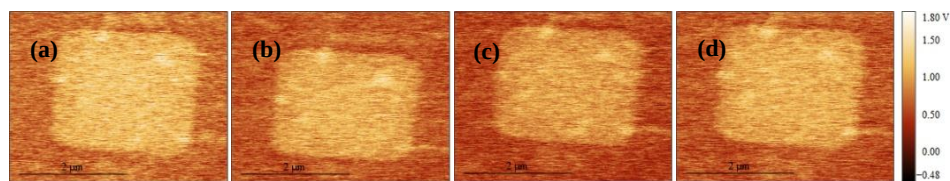


Fig.2 PP-KPFM images of patterned Si sample measured at (a) 0s, (b) 41.67ns, (c) 83.33ns, and (d) 125ns, respectively.

### 【参考文献】

- [1] J. Murawski, T. Graupner, P. Milde, R. Raupach, U. Zerweck-Trogisch, L. M. Eng, J. Appl. Phys., **118**, 154302 (2015).
- [2] J. Yamanishi, Y. Naitoh, Y. J. Li and Y. Sugawara, Appl. Phys. Lett., **110**, 123102 (2017).
- [3] Y. Sugawara, M. Miyazaki, and Y.J. Li, J. Phys. Communications, **4**, 075015 (2020).
- [4] R. Izumi, M. Miyazaki, Y. J. Li and Y. Sugawara, Beilstein J. Nanotechnology, **14**, 175 (2023).

## 局在化 3 次元 AFM のためのデータ処理アルゴリズム

### Data Processing Algorithms for Localization 3D Atomic Force Microscopy

金沢大<sup>1</sup>, 名工大<sup>2</sup> <sup>○</sup>東 諒柊<sup>1</sup>, 今村 彩佳<sup>1</sup>, 平田 海斗<sup>2</sup>, 福間 剛士<sup>1</sup>, 宮田 一輝<sup>1</sup>

Kanazawa Univ.<sup>1</sup>, Nagoya Inst. Tech.<sup>2</sup>, <sup>○</sup>Ryoshu Higashi<sup>1</sup>, Ayaka Imamura<sup>1</sup>, Kaito Hirata<sup>2</sup>,

Takeshi Fukuma<sup>1</sup>, Kazuki Miyata<sup>1</sup>

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った。このように液中原子分解能 AFM の計測技術は発展を遂げる一方で、その解析技術はガウシアンなどの画像フィルタや相関係数による平均処理など、従来の画像処理の延長にとどまっていた。このような状況の中で、近年、多数の高速 AFM 画像を用いて、各画像の凹凸のピーク位置を記録し重ね合わせることで従来の AFM の分解能を超えた画像を生成する局在化 AFM 技術が提案された。これにより、これまで捉えられなかった構造を可視化できるようになったことから、革新的な AFM 解析技術として注目を集める一方で、現在までに報告されている局在化 AFM は高速 AFM を用いた 2 次元データに限られている。

本研究では、局在化 AFM 技術を 3 次元 AFM へ適用する局在化 3 次元 AFM の実現を目指し、そのための最適なアルゴリズムの検討と評価を行った。従来の局在化 AFM では、ピクセル毎に周囲よりも高さが大きい位置をピークとして、ピーク位置とその高さ情報を含んだピーク高さマップと、その位置における揺らぎを考慮したガウス分布で構成される確率マップを生成する。これらを全データに対し抽出し重ね合わせることで高さ情報と確率情報のいずれも高くなる局所構造を強調できる。これを参考に、本研究では微分処理と 2 次微分フィルタを用いることで 3 次元データ中の水和・揺動構造に相当する力のピークを決定し、ピークマップと確率マップを生成することで 3 次元データの局在化処理を行った (Fig. 1a)。これにより、マイカ/水界面において得られた 3 次元 AFM 像の表面・界面構造のサブナノスケール構造が明瞭に描写されることを確認した (Fig. 1b,c)。今後は、局在化処理が効果的とされるゆらぎの大きな試料に対して局在化 3 次元 AFM を適用し、その実用性を検証する。

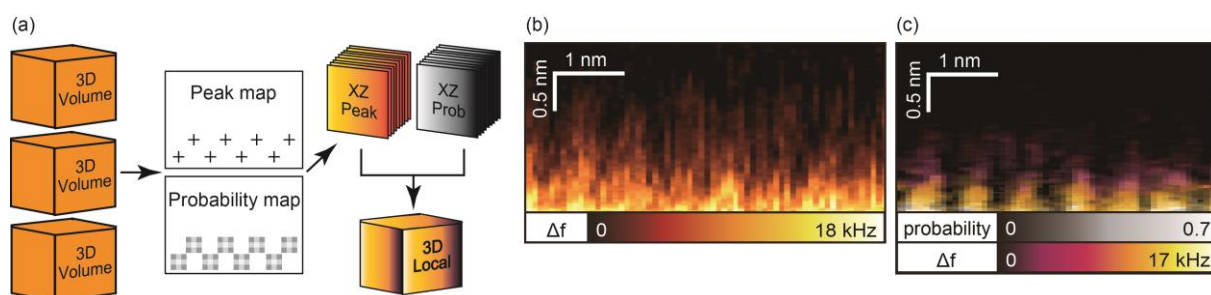


Fig. 1: (a) Overview of 3D localization AFM processing. (b) (c) High-speed 3D-AFM image of a cleaved mica surface obtained in PBS solution. (b) XZ cross section before processing and (c) XZ cross section after three-dimensional localization processing with 11 3D-AFM images.

### 3次元走査型力顕微鏡による イオン液体/ $\text{SrTiO}_3$ 界面構造のバイアス依存性の調査 Visualizing Bias-Dependent Changes in Ionic Liquid- $\text{SrTiO}_3$ Interface Structures by 3D scanning force microscopy

金沢大<sup>1</sup>, 富山県立大<sup>2</sup>, 理研 CEMS<sup>3</sup>

○張皓輝<sup>1</sup>, 炭竈享司<sup>1</sup>, 宮田一輝<sup>1</sup>, 清水直<sup>2</sup>, 岩佐義宏<sup>3</sup>, 福間剛士<sup>1</sup>

Kanazawa Univ.<sup>1</sup>, Toyama Prefectural Univ.<sup>2</sup>, RIKEN CEMS<sup>3</sup>

○Haohui Zhang<sup>1</sup>, Takashi Sumikama<sup>1</sup>, Kazuki Miyata<sup>1</sup>,

Sunao Shimizu<sup>2</sup>, Yoshihiro Iwasa<sup>3</sup>, Takeshi Fukuma<sup>1</sup>

E-mail: [zhanghaohui1015@stu.kanazwa-u.ac.jp](mailto:zhanghaohui1015@stu.kanazwa-u.ac.jp)

近年、電界効果型トランジスタ (FET) の固体絶縁体の代替としてイオン液体 (IL) を用いた電気二重層トランジスタ (EDLT) が注目されている。EDLT では、IL/固体界面に形成される電気二重層 (EDL) によって、通常の FET に比べて数十倍高い電荷密度が実現可能である。この分子スケールでの機構およびデバイス機能を解明するため、我々はこれまでに簡易な金電極モデルを構築し、IL 中の Au(111) 表面を対象に 3 次元走査型力顕微鏡 (3D-SFM) による観察を行った。その結果、バイアス電圧に応じた界面構造の変化をサブナノスケールで可視化することに成功した [1]。しかし、実際の EDLT では  $\text{SrTiO}_3$  などの遷移金属酸化物がチャネル材料として用いられ、IL と直接接する構造をとる。この IL/チャネル界面構造とデバイス機能との相関は未だ十分に解明されておらず、また実デバイスの大きさや作製工程の複雑さが 3D-SFM 観察を困難にしていた。

本研究ではこの課題を克服するため、AFM 観察に最適化した独自設計の小型 EDLT を開発した。具体的には、 $\text{SrTiO}_3$  基板を  $15\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  に縮小し、AFM 測定空間に適合させた。デバイス作製には、基板アニール、レジスト塗布、マスクアライナーによる UV 露光、金コートによる電極形成、およびレジスト除去・現像を行った。その結果、ソース・ドレイン・ゲート電極および  $\text{SrTiO}_3$  チャネル界面を露出させたコンパクトな EDLT が得られた (Fig. 1a)。このデバイスを用いて、ゲート電極に印加するバイアス電圧を変化させながら、DEME-TFSI と  $\text{SrTiO}_3$  との界面を 3D-SFM で観察した (Fig. 1b)。その結果、ゲートバイアスが正の場合に、 $\text{SrTiO}_3$  上に DEME-TFSI のイオンペアサイズ ( $0.78\text{ nm}$ ) に相当する厚さを有する 3~4 層程度の多層構造が観察された (Fig. 1c(i))。一方で、負バイアスを印加するとそれらの多層構造が不鮮明になる様子が確認された (Fig. 1c(ii))。この傾向は、正バイアスによってチャネル内に電子が蓄積し、負バイアスでキャリアが枯渇するという、EDLT の典型的な動作機構と整合するものである。今後は、分子動力学 (MD) シミュレーションによる詳細な界面構造解析を進める予定である。

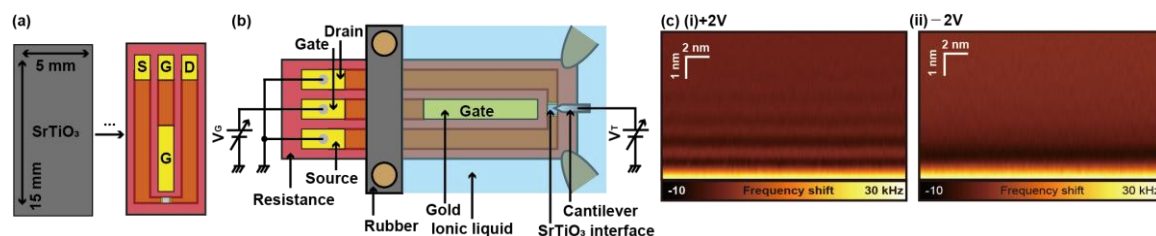


Fig. 1: (a) Before and after the EDLT fabrication. (b) Schematic of the measurement setup. (c) 3D-SFM images of DEME-TFSI- $\text{SrTiO}_3$  interface with (i) positive bias and (ii) negative bias.

[1] 張・五十嵐他、第 83 回秋季応物[21p-C201-3](2022)



## 散逸計測周波数変調原子間力顕微鏡と赤外振動分光の複合化 II

### Combination of infrared vibrational spectroscopy with dissipation measurements using frequency modulation atomic force microscopy II

金沢大理工<sup>1</sup>, 北陸先端大<sup>2</sup>

○(M1) 岡部悠大<sup>1</sup>, 荒木優希<sup>1</sup>, 富取正彦<sup>2</sup>, 新井豊子<sup>1</sup>

Kanazawa Univ.<sup>1</sup>, JAIST<sup>2</sup>, ○Y. Okabe<sup>1</sup>, Y. Araki<sup>1,2</sup>, M. Tomitori<sup>2</sup>, T. Arai<sup>1</sup>

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

種々の材料の分析や構造解析では赤外振動分光法 (IR) が広く用いられている。ただし、その空間分解能は赤外光の回折効果によって 3-10  $\mu\text{m}$  に限られる。現在、IR 法の空間分解能の向上を目指して様々な研究が進められている。そのような中、接触あるいは間欠接触型 AFM と IR を組み合わせた AFM-IR が開発され、応用が急速に広がっている。一方、AFM の空間分解を向上させる手法として周波数変調法 (FM) がある。FM-AFM では、探針-試料が非接触の状態で原子分解能を達成できる。そこで本研究室では、FM-AFM と IR を組み合わせた手法 (探針振動同期検波赤外分光法 (TS-IR)) を提案し、装置の構築と実験を進めている。TS-IR では、探針が取り付けられた力センサーをその固有振動で振動させ、探針が試料に接近した後の離反するタイミングで赤外パルスを照射する。すると、探針-試料間の相互作用力の変化によって力-距離曲線にヒステリシスが生じる。すると、そのヒステリシスの応じたエネルギーが探針振動エネルギーから散逸される。TS-IR では、FM-AFM が持つ散逸エネルギー測定機能を使って IR スペクトルを得る (図参照)。本研究では、波長可変な赤外パルス光源として、量子カスケードレーザー (QCL) を使用した。装置は超高真空中で動作するようにし、赤外光は ZnS の集光レンズと窓を通して試料に照射できるようにした。試料は清浄な Si(111)面で、水素あるいは酸素を吸着させてその変化を見た。講演では原理の詳細と開発状況を報告する。

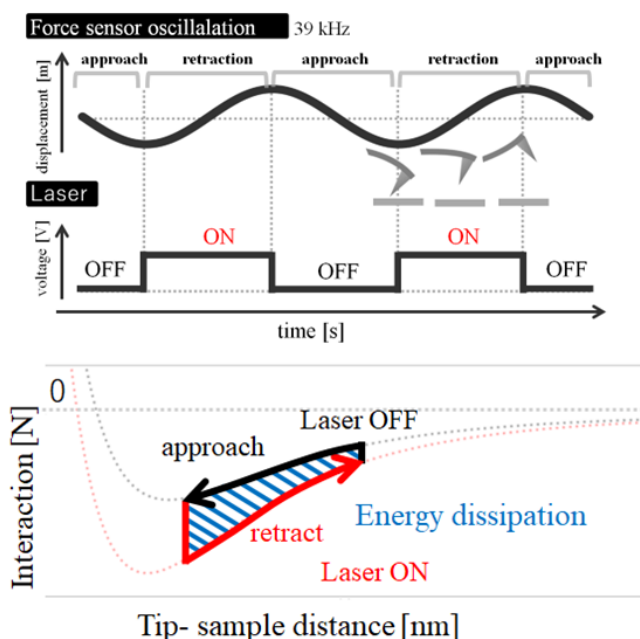


Fig 1: **Top:** Relation between laser irradiation timing and tip oscillation position.

**Bottom:** Hysteresis induced by laser irradiation.



## 洗淨条件によるシリカガラスの表面構造と物性の変化

Effect of Cleaning Conditions on the Surface Structure and Properties  
of Silica Glass金沢大理工<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup> °荒木 優希<sup>1</sup>, 湊 文俊<sup>2</sup>, 新井 豊子<sup>1</sup>Kanazawa Univ.<sup>1</sup>, IMS<sup>2</sup>, °Yuki Araki<sup>1</sup>, Taketoshi Minato<sup>2</sup>, Toyoko Arai<sup>1</sup>

E-mail: y-araki@staff.kanazawa-u.ac.jp

シリカガラスは、優れた化学的・熱的安定性を有することから、光学デバイスやバイオテクノロジーなどで広く用いられている。一方で、その高い親水性に起因して、大気中における表面のぬれ挙動は複雑であり、環境条件に応じた表面構造や物性の変化を理解することが重要である。

我々はこれまでに、相対湿度の変化に応じて形成されるシリカガラス表面のナノ水滴やナノ液膜の形成過程に注目し、周波数変調型原子間力顕微鏡 (FM-AFM, SPM-8000FM プロトタイプ機、島津製作所) およびピークフォースタッピング原子間力顕微鏡 (PFT-AFM, Bruker Dimension XR Icon NanoElectrical) を用いた高分解能観察を通じて、その構造および物性の特徴を報告してきた [1]。これまでの実験で前処理として行ってきたピラニア液や紫外線による洗淨は、ガラス表面の OH 密度を変化させることが知られており、表面のぬれ性や水との相互作用に強く影響する可能性がある。そこで本研究では、これらの化学洗淨処理がシリカガラス表面の形状および物性に与える影響を明らかにすることを目的とした。ピラニア液洗淨+UV オゾン処理、ピラニア液洗淨のみ、UV オゾン洗淨のみ、エタノール洗淨のみの 4 種類の条件で処理したガラス試料を作製し、それぞれの表面を乾燥大気中、湿潤大気中、水中で観察した。ピラニア液洗淨は約 80℃で 10 分間、UV オゾン洗淨は 15 分間とし、いずれの観察も 25℃下で行った。その結果、ピラニア液洗淨を施したガラス表面では、他の洗淨条件と比較して粒状組織が顕著に認められた (図 1)。発表では、観察条件に応じた表面変化について詳細な結果を報告する。

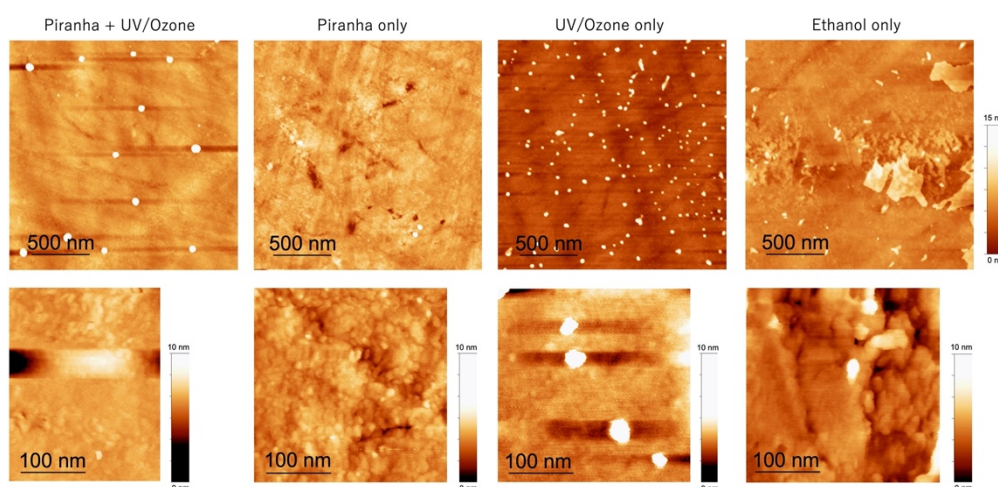


Figure 1. Surface topography of silica glass under each cleaning treatment in dry air. The lower images present enlarged views of the upper images.

[1] Y. Araki, T. Minato, and T. Arai (2024) *Sci. Rep.* **14**, 10693.

# 走査型イオン伝導顕微鏡による 3 次元電荷分布可視化法の開発と バイオフィルムの計測

## Three-dimensional visualization of charge distribution of biofilms using scanning ion conductance microscopy

静岡大工<sup>1</sup>, 鈴鹿高専<sup>2</sup>, 静岡大電研<sup>3</sup>, <sup>○</sup>(M1)山本 聖真<sup>1</sup>, 高戸 萌花<sup>2</sup>, 平井 信充<sup>2</sup>,  
中澤 謙太<sup>1</sup>, 岩田 太<sup>1,3</sup>

Shizuoka Univ.<sup>1</sup>, Suzuka Collage<sup>2</sup>, RIE Shizuoka Univ<sup>3</sup>,  
<sup>○</sup>S. Yamamoto<sup>1</sup>, M. Takado<sup>2</sup>, N. Hirai<sup>2</sup>, K. Nakazawa<sup>1</sup>, F. Iwata<sup>1,3</sup>,

E-mail: iwata.futoshi@shizuoka.ac.jp

### 1. はじめに

近年、細菌や微生物などの生体試料の形状および物性を液中環境で非接触・低侵襲で観察可能な走査型イオン伝導顕微鏡 (Scanning Ion Conductance Microscope: SICM) が注目されている<sup>1-4)</sup>。我々は SICM を用いて、試料表面近傍の 3D イメージング法の開発し、固液界面の曖昧なバイオフィルム構造を立体的に可視化する手法を開発した<sup>5)</sup>。SICM は表面形状のみでなく、表面電荷分布も観察可能であることから、本研究では、電荷分布計測において試料表面近傍の高さ方向にも計測範囲を発展させ、3 次元での試料の電荷分布を計測できる手法を開発した。本発表では、本装置を用いて細菌が 3 次元的に分泌、形成するバイオフィルムの構造及び電荷分布を計測した結果について報告する。

### 2. 実験方法および結果

本手法では、電荷分布取得のためピペット電極電圧を正負交互に切り替えた時のイオン電流を計測し演算することで構造と電荷分布を取得する。Fig. 1(a)に示すように PC 制御でのスイッチングによって正負電圧の切り替えを行う。また、Fig. 1(b)のようにバイオフィルム内部にナノピペット先端が侵入するとバイオフィルムの持つ帯電により、電極電圧によって異なったイオン電流変化 (アプローチカーブ) が生じる。各画素で取得した電流値を演算することで電荷分布を取得する。

開発した手法で海洋ビブリオ細菌 (*alivibrio fischeri* JCM18803, RIKEN) からなるバイオフィルムの計測を行った。Fig. 2 に計測によって得られたバイオフィルムの 3D 電荷分布を示す。水色で示す領域は負電荷を、黄色で示す領域は正電荷していることを示している。バイオフィルムの大部分は負電荷であるが一部正電荷を帯びていることが確認できる。

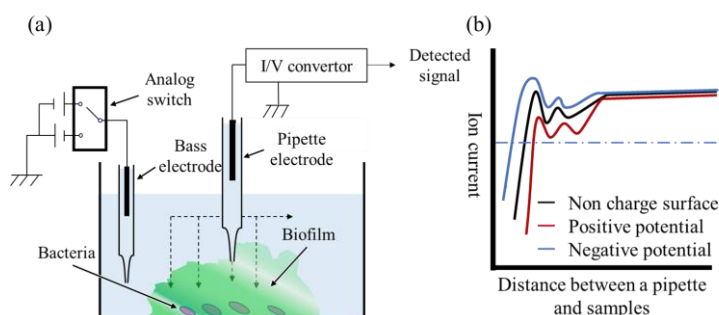


Fig. 1(a) Schematic diagram of SICM for observing biofilm  
(b) Approach curve for biofilm

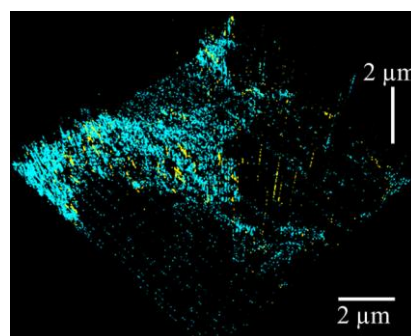


Fig. 2 Charge mapping of biofilm

- 1) P. K. Hamsma, *et al.*, *Science* **243** (4891) (1989) 641-643
- 2) F. Iwata, *et al.*, *Microscopy* **70** (5) (2021) 423-435
- 3) K. Nakazawa, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **94** (7) (2023) 073705
- 4) F. Iwata, *et al.*, *Ultramicroscopy*, **273** (2025) 114149
- 5) 服部俊太ら, 2024 年度応用物理学会秋季大会, 17a-B4-8 (2024)

## 原子間力顕微鏡によるタマネギ表皮細胞の力学特性評価

### Evaluation of mechanical properties of onion epidermal cells by atomic force microscopy

奈良先端大物質<sup>1</sup>, 奈良先端大メディルクス<sup>2</sup> ○中村 翔吾<sup>1</sup>, 釣 優香<sup>1,2</sup>, 細川 陽一郎<sup>1,2</sup>

Div. Mat. Sci., NAIST<sup>1</sup>, MLC, NAIST<sup>2</sup>, °Shogo Nakamura<sup>1</sup>, Yuka Tsuru<sup>1,2</sup>, Yoichiroh Hosokawa<sup>1,2</sup>

E-mail : nakamura.shogo.nx6@naist.ac.jp

植物の成長や組織化のメカニズムを理解する上で、その構成要素である個々の細胞の機械的特性を評価することが必要である。細胞は、周囲の環境に対して柔軟に適応するために自身の構造を変化させる。そのため、細胞形状、細胞壁の弾性率、張力、膨圧などの力学構造の変遷を理解することが機械的特性評価の本質的な情報となる。我々は、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて、生きた植物細胞の形状および細胞壁の弾性率  $E$  と細胞内圧（膨圧） $P$  を同時に推定する方法を提案してきた[1,2]。この方法では、細胞壁を細胞の殻とみなして弾性シェル理論を適用する。具体的には、トポグラフィーから細胞壁の曲率を、フォースカーブから見かけの剛性  $k_{as}$  をそれぞれ求め、2つの方程式に基づいて  $P$ 、 $E$  を推定する。2つの方程式のうち1つ目は、 $k_{as}$  を  $P$ 、 $E$  および曲率を変数として表した弾性シェル理論に基づく方程式である。2つ目は、 $P$ 、 $E$ 、曲率と細胞壁の張力の関係から導かれる方程式である。この連立方程式を解くことで、 $P$  と  $E$  を同時に推定できる。本研究では、タマネギの成長段階によってサイズの異なる表皮細胞に対して、 $E$  と  $P$  の関係について調べた。

5~10 mm 角の黄タマネギ (*Allium cepa* L.) の単層表皮試料をガラスボトムディッシュに接着剤で固定して測定試料を準備した。タマネギの表皮細胞は細長い多角形であり、伸長方向のサイズ ( $L_{major}$ ) は成長段階（細胞の位置）に依存する傾向がある。本実験では先端付近の  $L_{major} \sim 100 \mu\text{m}$  の表皮細胞 ( $N = 7$ ) および根元付近の  $L_{major} \sim 300 \mu\text{m}$  の表皮細胞 ( $N = 7$ ) に対して、それぞれ細胞の形状（トポグラフィー）と細胞壁の外力応答（フォースカーブ）を測定した。これらの測定結果に基づき、弾性シェル理論を適用して  $E$  および  $P$  を推定した。Fig. 1 に  $L_{major}$  と  $E$  および  $P$  の関係を示す。伸長方向のサイズが大きいほど、 $E$  は小さくなる傾向が見られ、根元付近の細胞の方が先端付近の細胞よりも柔らかいことが明らかになった。一方で、 $P$  はサイズにほとんど依存していないことがわかった。

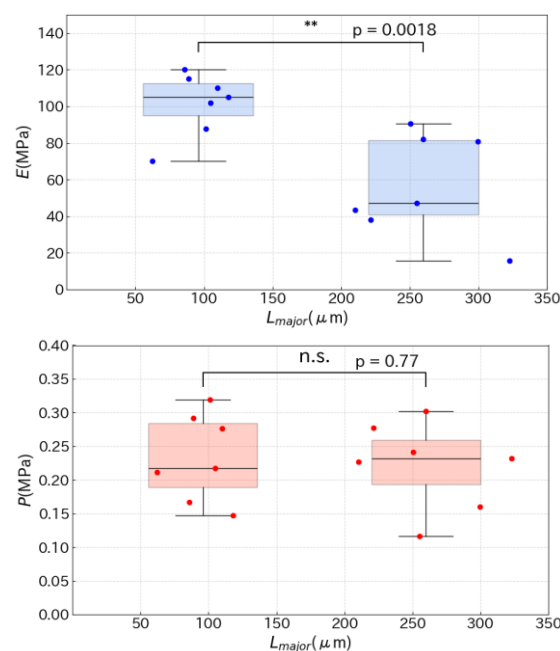


Figure 1 : Relationships of  $E$  and  $P$  with  $L_{major}$ .

[1] S. Tsugawa, *et al.*, *Sci Rep*, **12**, 13044 (2022).

[2] Y. Yamasaki, *et al.*, *Planta*, **262**, 19 (2025).



# フッ素修飾プローブを用いた長時間 t-SPESI 質量分析イメージング

## Long-Term t-SPESI Mass Spectrometry Imaging Using Fluorinated Probes

阪大院理<sup>1</sup>, 阪大理<sup>2</sup> ○(M1)安田 賢生<sup>1</sup>, (B)加藤 匡<sup>2</sup>, 大塚 洋一<sup>1</sup>, 豊田 岐聡<sup>1</sup>

Graduate School of Science, Univ. Osaka<sup>1</sup>, School of Science, Univ. Osaka<sup>2</sup>, ○(M1)Takao Yasuda<sup>1</sup>,  
(B)Tasuku Kato<sup>2</sup>, Yoichi Otuka<sup>1</sup>, Michisato Toyoda<sup>1</sup>

E-mail: tyasuda@mass.phys.sci.osaka-u.ac.jp

### 【背景】

疾患機序の究明のために、生体組織中の細胞の不均化を可視化する分析技術の実現が求められている。質量分析イメージング (MSI) は、生体組織の微小領域に含まれる成分をイオン化し、質量分析を行うことで、複数の試料成分の分布を一度の計測で可視化することができる。我々はこれまでに、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) を開発し、生体組織の MSI を行ってきた<sup>[1-4]</sup>。t-SPESI では、振動する石英製キャピラリープローブ (プローブ) を通じて、微量の溶媒を試料表面に供給し、試料成分を高速に抽出・イオン化する。

生体組織の細胞を可視化するために、ピクセルサイズを微小化すると、計測時間が増大する。従来法では、長時間の計測中に生体成分がプローブ先端の開口部に蓄積することで、流路が完全に閉塞し、計測が困難になるという課題があった。本研究では、撥水性・撥油性に優れたフッ素修飾プローブを作製し<sup>[5]</sup>、長時間の MSI における有効性を評価した。

### 【方法】

レーザープレー (P-2000、Sutter Instrument) を用いて、プローブ (先端開口径 5  $\mu\text{m}$ ) を作製した。UV オゾン洗浄を施した後に、密閉したビーカー内でトリエトキシ (ペンタフルオロフェニル) シラン (PFPTES、東京化成工業) をプローブ表面に蒸着した。同様の手順で PFPTES を蒸着した石英基板、および UV オゾン洗浄を施した石英基板を作製し、表面自由エネルギーの測定を行った (CA-X、協和界面科学)。マウス脳切片をクライオミクロトームで作製した後に、スライドガラス上にマウントし、乾燥後に使用した。溶媒には、*N,N*-ジメチルホルムアミドとメタノールの混合溶液を使用した。MSI には、質量分析装置 (Xevo G2-XS、Waters) に接続した t-SPESI 計測システムを使用し、データ解析には HDI (Waters)、IMAGEREVEAL (島津製作所) を用いた。

### 【結果】

フッ素修飾プローブに溶媒を送液すると、先端に微量の溶媒が保持された (Fig. 1a 白矢印)。一方、未処理プローブでは、溶媒が側面に回り込む様子が確認された (Fig. 1b 白矢印)。また、フッ素修飾石英基板の表面自由エネルギーは、UV オゾン洗浄のみを行ったガラス基板と比較して減少した。これらの結果は、PFPTES の修飾によりプローブの表面自由エネルギーが低下し、溶媒がプローブ先端周辺に残留しにくくなることを示す。Fig.2 にフッ素修飾プローブを用いた、マウス脳の MSI (ピクセルサイズ 10  $\mu\text{m}$ ) の結果を示す。約 3 時間の計測において、プローブ先端への生体成分の顕著な蓄積と流路の閉塞が抑制された。

### 【参考文献】

[1] Y. Otsuka, et al., *Anal. Chem.* **93**, 2263 (2021). [2] Y. Otsuka, et al., *Anal. Bioanal. Chem.* **417**, 275 (2025). [3] Y. Otsuka, et al., *Commun. Chem.* **8**, 147 (2025). [4] 安田ら, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会 (2025). [5] Z. Tao, et al., *Tribol. Lett.* **21**, 1 (2006).

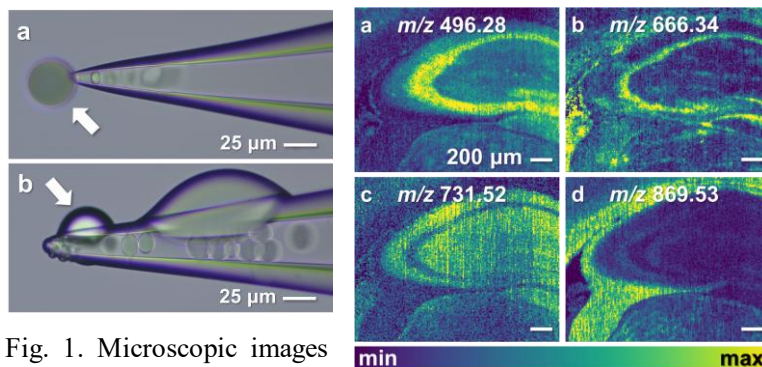


Fig. 1. Microscopic images of probe tips during solvent infusion: (a) fluorinated probe and (b) untreated probe.

Fig. 2. Characteristic ion image in the mouse hippocampal region acquired by MSI with a fluorinated probe.

# ナノ内視鏡 AFM の高速化を目指した電子線堆積カーボン探針の先鋭化

## Sharpening of electron beam deposited carbon probes for enhancing speed of Nanoendoscopy-AFM

金大院<sup>1</sup>, WPI-NanoLSI<sup>2</sup>,

○金井 諒弥<sup>1</sup>, 江原 睦<sup>1</sup>, 宮澤 佳甫<sup>1,2</sup>, 宮田 一輝<sup>1,2</sup>, 福間 剛士<sup>1,2</sup>

Kanazawa Univ.<sup>1</sup>, Nano-LSI<sup>2</sup>,

○Ryoya Kanai<sup>1</sup>, Ehara Mutsumi<sup>1</sup>, Miyazawa Keisuke<sup>1</sup>, Miyata Kazuki<sup>1</sup>, Takeshi Fukuma<sup>2</sup>

E-mail: kanai6220@stu.kanazawa-u.ac.jp

我々の身体は細胞で構成されており、その内部構造や動態を理解することは生命現象の解明に必要不可欠である。これまでに、細胞内の3次元構造を非染色かつ低侵襲で計測するために、液中原子間力顕微鏡の技術を応用したナノ内視鏡 AFM が開発された[1]。ナノ内視鏡 AFM では、ニードル状の探針を細胞内部へ挿入することで細胞内の三次元構造を可視化することができる(図 1a)。当技術によってこれまでに、細胞核やアクチン繊維等の細胞内構造の可視化に成功してきた。その一方で、ナノ内視鏡計測には探針の挿入速度に制限があるという課題がある。高速での探針挿入は、細胞膜貫通率の低下や貫通時に細胞膜を押し込む距離の増大につながるため、従来のナノ内視鏡計測では 10~15  $\mu\text{m/s}$  の挿入速度で計測が行われてきた。しかし、細胞内動態計測の実現には計測時間の短縮が必須であり、スムーズな細胞膜貫通と挿入高速化の両立が求められる。

そこで、本研究ではこの課題を解決するために探針の先鋭化を行った。ナノ内視鏡 AFM 計測に用いられるニードル探針の一つである電子線堆積 (EBD) 探針は、市販の Si 探針 (AC40) の先端を集束イオンビーム (FIB) によって切削し、その上にカーボン进行ニードル状に堆積させて作製する(図 1b)。この従来の作製手法では、EBD 探針の先端直径は 40 nm 程度であった。本研究では、この作製過程後、探針にプラズマエッチング処理を施すことで、先端直径を 25 nm まで先鋭化することに成功した(図 1c)。また、従来の EBD 探針と先鋭化探針で細胞膜貫通に要した力を比較したところ、図 1d のように先鋭化探針を用いた方がより小さな力で細胞膜を貫通できることが分かった。この結果は、先端直径の小さい探針はよりスムーズに細胞を貫通できることを示唆している。現在は、よりスムーズな貫通を実現するためにさらなる先鋭化に取り組んでいる。

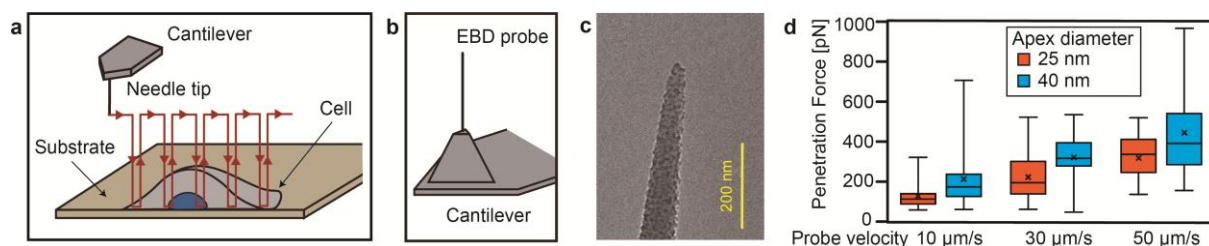


Fig. 1: (a) Schematic diagram of Nanoendoscopy-AFM. (b) Schematic illustration of EBD probe. (c) TEM image of the EBD tip after plasma etching. (d) Penetration force with different probe apex diameters.

[1] M. Penedo *et al.*, *Sci. Adv.* 7 (2021) eabj4990



## BioLever AFM Probes: From Concept to Manufacturing

Takeshi Hayasaka<sup>1</sup>, Takayuki Uchihashi<sup>2</sup>, Adarsh Sandhu<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Applied NanoStructures, Inc., <sup>2</sup>Nagoya University, <sup>3</sup>University of Electro-Communications

E-mail: [sandhu@uec.ac.jp]

BioLever atomic force microscopy (AFM) probes are designed for imaging soft biological samples, offering high-speed scanning and high resolution. These probes require a cantilever with a low spring constant ( $\sim 0.1$  N/m) and a relatively high resonance frequency ( $\sim 500$  kHz)—a combination that presents a significant design and manufacturing challenge due to mechanical trade-offs.

We present the concept, design, and batch fabrication process of BioLever probes optimized for these dual requirements. Precise control of cantilever length and tip height was essential, and innovations in geometry and process calibration were implemented to achieve high reproducibility and mechanical performance.

Key challenges included maintaining consistency in spring constant and aligning nanoscale tips with submicron accuracy. Our approach used finite element simulations and compensated lithographic masks to refine fabrication.

The resulting probes were tested on lipid bilayers and fixed cells, demonstrating low noise, good sensitivity, and reliable imaging under liquid. Compared to conventional soft probes, our BioLever design enables improved responsiveness and stability for life science applications.

This study shows how targeted nanofabrication advances can overcome mechanical constraints, enabling faster, higher-resolution AFM imaging for biological research.

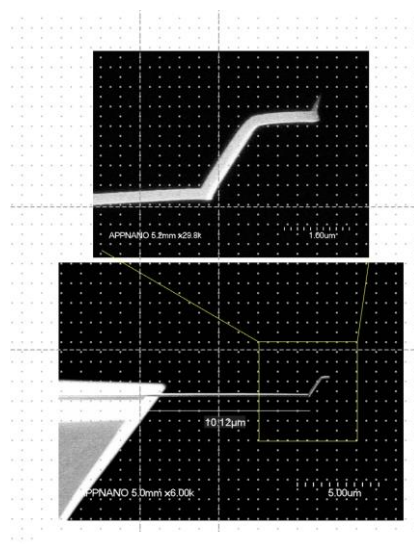


Fig 1. Figure 1. SEM images of BioLever probe tip geometry and cantilever layout. The top image shows the tip profile, while the bottom image shows the full cantilever with a zoom-in of the tip

## 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(3)

### Fabrication of Au-deposited cantilever tips for tip-enhanced Raman spectroscopy (3)

京大工<sup>1</sup>, °(M2) 李 碩磊<sup>1</sup>, 小林 圭<sup>1</sup>

Dept. of Electronic Sci. & Eng., Kyoto Univ.<sup>1</sup>, °Shuolei Li<sup>1</sup>, Kei Kobayashi<sup>1</sup>

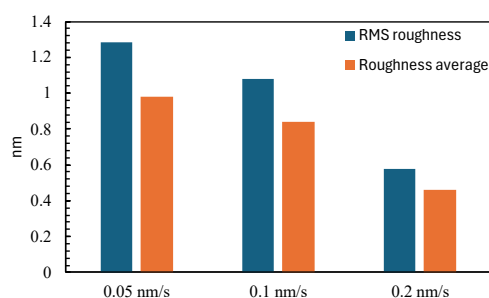
E-mail: li.shuolei.86u@st.kyoto-u.ac.jp

走査型プローブ顕微鏡 (SPM) とラマン分光法を融合した探針増強ラマン分光法 (Tip-Enhanced Raman Spectroscopy: TERS) は、ナノスケールにおける試料表面の形態・物性情報に加え、分子振動情報を同時に取得可能な高分解能分析手法として注目されている。TERS は光学回折限界を超える空間分解能を有する化学分光法であり、材料科学、生物学、ナノテクノロジー等の幅広い分野への応用が期待される。TERS におけるラマン励起光の照射スポット径は探針先端の曲率半径を大きく上回るため、探針直下以外の領域から発生するラマン散乱光や蛍光などのバックグラウンド信号が TERS 信号のコントラストや空間分解能を下げてしまう問題がしばしば生じる。われわれは TERS 信号のコントラストおよび空間分解能の向上と測定の再現性の確立に向けて、探針先端を形成する Au 薄膜の品質最適化を目標に、様々な条件でカンチレバー探針先端へ Au を蒸着し、その膜質と TERS 信号の相関に関する研究を行っている。

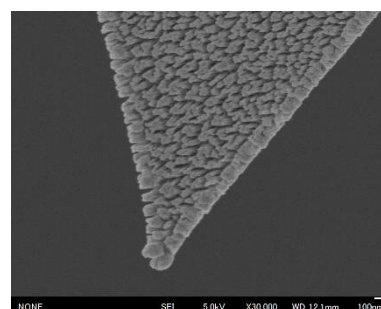
これまでに抵抗加熱による真空蒸着によりカンチレバー探針へ Au を蒸着し、その蒸着条件と先端近傍の膜質と TERS 信号強度との相関について報告し[1]、さらに抵抗加熱およびスパッタを用いて Au 蒸着した時の結果についても報告してきた[2]。今回は、様々な条件でスパッタにより Au 蒸着、TERS 測定を行ったので、Au 膜質と TERS 信号強度との相関について報告する。

Fig. 1 に、AFM カンチレバー探針へ、0.05 nm/s、0.1 nm/s、0.2 nm/s のスパッタ速度で Au を堆積した際、試料台に置いて同時に Au を堆積した Si 基板の AFM 像を取得し、その二乗平均平方根 (RMS) 粗さおよび算術平均粗さを評価した結果を示す。スパッタ速度が低い条件 (0.05 nm/s) では RMS 粗さ・算術平均粗さが最大値を示し、低速堆積による自己組織化的な凹凸構造の形成が示唆された。一方、速度増加に伴い粗さは低下し、0.2 nm/s で最小値を達成した。これは高速堆積による原子拡散抑制により平滑化が促進されたためと考えられる。

Fig. 2 に、Arrow-CONTR のカンチレバーに 0.2nm/s のスパッタ速度でコートしたカンチレバーの側面 SEM 像を示している。SEM 像から針状の組織が確認できる。



**Fig. 1.** RMS roughness and average roughness of the Au film coated on the Si substrate under different sputtering rates (0.05 nm/s, 0.1 nm/s, and 0.2 nm/s).



**Fig. 2.** SEM image of an Au-tip for TERS coated by sputtering with a deposition rate: 0.2 nm/s.

### References

- [1] 李ら, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-P03-11, (2024).
- [2] 李ら, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-P11-11, (2025).

# 液中 AFM で測定した電位分布像の長距離力除去補正を実現する リフテッドリトレーススキャン機能の実装

## Implementation of Lifted Retrace Scan Function for Long-range Force Subtraction Correction of Potential Images Measured by in-liquid AFM

金沢大 °西田 虎太郎, 岡本 雅美, 糞谷 彰謙, 東 諒柊, 宮田 一輝, 福間 剛士

Kanazawa Univ. °Kotaro Nishida, Masami Okamoto, Shoken Kojitani, Ryoshu Higashi,

Kazuki Miyata, Takeshi Fukuma

E-mail: nknk0513@stu.kanazawa-u.ac.jp

近年、原子間力顕微鏡 (AFM) を基盤としてオープンループ電位顕微鏡 (OL-EPM) が開発され、液中におけるナノスケール電位分布計測が可能となった。この技術により、金属腐食機構に密接に関係する局部電池の分布が可視化されている。しかし、この技術により得られた電位の値には、探針先端に印加される短距離力成分に加えて、カンチレバーや探針側面と試料の間に働く長距離力による影響が強く含まれる。そのため、従来は AFM 計測前後にフォースカーブを取得し、そこから長距離力成分を算出し、さらに電位分布計測データからそれを差し引くことで、バルク溶液の電位を基準とした値に補正していた。ただし、これらの長距離力は 1 画像取得する間にも変化するため、より正確な電位像を得るためには、ラインスキャン毎にフォースカーブを計測し、電位の値を補正することが望ましい。

これを実現するため、本研究ではリフテッドリトレーススキャン機能を開発した (Fig. 1)。一般的な AFM では、探針を平面方向に往復走査するラスタースキャン方式が用いられており、そのトレース方向とリトレース方向の走査により得られる情報から 2 つの画像データを生成している。それに対し、リフテッドリトレーススキャンでは、トレース方向はラスタースキャンと同様に試料表面を走査して AFM データを収録し、リトレース方向では開始直後から探針をある高さまでリトラクトさせ、その後試料表面までアプローチさせ、トレース方向の走査が始まるまでに安定した探針-試料間距離制御を確立する。その間に、探針に印加される力を収録することで、リトレーススキャン中にフォースカーブ計測を行うことができる。これにより、1 ライン毎に長距離力成分を算出できる。我々はこれまでに、リフテッドリトレース走査によりバナジン酸ビスマス ( $\text{BiVO}_4$ ) の表面を計測し、表面形状と同時にフォースカーブを取得できることを確認している (Fig. 2)。今後は電位分布計測機能と組み合わせて、正確な電位分布計測を実現する。

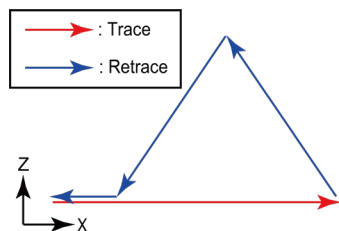


Fig. 1: Schematic of the scan trajectory of the lifted retrace scan.

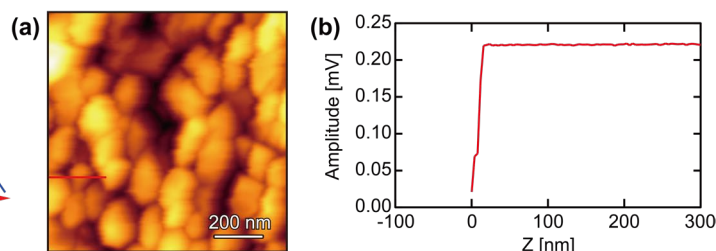


Fig. 2:  $\text{BiVO}_4$  thin film in water imaged by amplitude modulation AFM with the lifted retrace scan. (a) Height image obtained by the trace scan. (b) Force curve obtained during the retrace scan at the position indicated by the red line in (a).

# 液中オープンループ電位顕微鏡による分子配向検出実験に向けた HOPG 基板上への鉛フタロシアニン薄膜作成条件の検討

## Establishing Conditions for Forming Lead Phthalocyanine Thin Film on HOPG Substrate for Molecular Orientation Detection Experiments by Open-Loop Electric Potential Microscopy

金沢大学<sup>1</sup> ○(M1)小川大翔<sup>1</sup>, 炭竈享司<sup>1</sup>, 福間剛士<sup>1</sup>

Kanazawa Univ.<sup>1</sup>, ○Hiroto Ogawa<sup>1</sup>, Takashi Sumikama<sup>1</sup>, and Takeshi Fukuma<sup>1</sup>

E-mail: ho2152120901@stu.kanazawa-u.ac.jp

オープンループ電位顕微鏡 (OL-EPM) は、液中ナノスケール電位分布計測を可能とする原子間力顕微鏡 (AFM) 技術である。これまで、この技術は主に金属腐食のその場解析などの、電気化学反応分布を可視化するために用いられてきた。一方で、原理的には OL-EPM は固液界面に存在する局所電荷や局所分極に由来する電位分布を検出できるため、固液界面に吸着する極性分子の配向を検出するために有効な手段となり得る。しかし、これまでに OL-EPM を分子配向の特定に応用した例はなく、その可能性は実証されていない。したがって、まず分極方向性が分かっているモデル分子膜に対して、OL-EPM 計測を実施し、その実現性を実証することが望まれる。そこで本研究では、Fig. 1(a)に示す、中心の鉛がとび出たシャトルcock型の構造を持つ鉛フタロシアニン (PbPc) の薄膜を導電性を持つ高配向性焼結グラファイト (HOPG) 基板上に作成し、その表面電位分布を液中で OL-EPM により計測し、分子分極同定の可能性を検証する。

まず我々は、第一原理計算により真空中で孤立した PbPc 分子が、分子面に対して垂直方向に、鉛が飛び出ている向きに、0.63–0.86 Debye の大きさの分極を持つことを確認した。したがって、この分子が HOPG 基板に対して分子面を平行にして吸着した場合、表面形状から分極の向きを特定できるため、分極方向同定実験のための最適なモデル試料となり得る。

次に、利便性を考慮してウェットプロセスによる HOPG 上への PbPc 薄膜の作成条件を検討した。その結果、飽和ベンゼン溶液を 100 倍に希釈し、それを  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  の HOPG 基板上に 0.1 mL 滴下し、溶媒を蒸発させる方法で、サブモノレイヤーの薄膜を作成することに成功した。Fig. 1(b)は成膜後の大気中 AFM 像である。この図の左側の比較的平坦な領域を拡大した像が Fig. 1(c)であり、約 1.4 nm の周期構造が確認できる。今後、この薄膜表面の電位分布を OL-EPM により計測し、表面形状と分子平行との相関の解明を目指す。

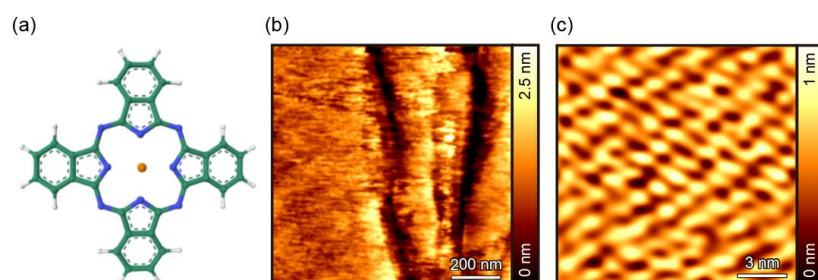


Fig. 1 (a) Molecular model of PbPc. (b) Large-scale and (c) molecular-scale AFM images of PbPc on HOPG.