

P-01

ワイル半金属の特異な電磁応答 ～バルク伝搬波の存在の理論予測～

東理大・総研院¹, 東理大・工², 東理大・理³, 産総研⁴

○小鍋哲^{1,2}, 土川航太³, 山本貴博^{1,2}, 川畑史郎⁴

トポロジカル材料の一つであるワイル半金属は、電子状態のエネルギー分散が線形の3次元物質である(3次元ディラック電子系)。この物質の興味深い特徴として、カイラル異常(古典的な対称性が量子効果で破れる現象)が知られている[1,2]。カイラル異常の結果、ワイル半金属中の電子は、カイラル磁気効果・異常ホール効果[3]、巨大カー効果・ファラデー効果[4]などの特異な電磁応答を示すことが理論的に予言されている。以上の電磁応答現象は、ワイル半金属特有の物性として注目されているものの、未だに実験的に実証されていないのが現状である。

そこで我々は、実験的に検証しうるワイル半金属の電磁応答現象として、表面プラズモン(ポラリトン)に注目し、理論的な研究を行った。その結果、表面プラズモンの分散関係上のある波数領域において、表面プラズモンの一部が消失していることがわかった。さらに、この表面プラズモンが消失している波数領域では、真空側やワイル半金属側内部に伝搬する波が生じていることを明らかにした。この現象は、通常の金属では決して起き得ないことであり、ワイル半金属特有の電磁応答である。従って、この表面伝搬波を測定することで、ワイル半金属か否かを容易に判断することができる。

参考文献

- [1] P. Hosur and X. Qi, C. R. Physique 14, 857 (2013).
- [2] A. A. Burkov, J. Phys.: Condens. Matter 27, 113201 (2015).
- [3] A. A. Zyuzin and A. A. Burkov, Phys. Rev. B 86, 115133 (2012).
- [4] M. Kargarian, M. Randeria, and N. Trivedi, Sci. Rep. 5, 12683 (2015).

P-02

フォトルミネッセンスを用いた DNA の塩基配列に依存した SWNT 表面への吸着の評価

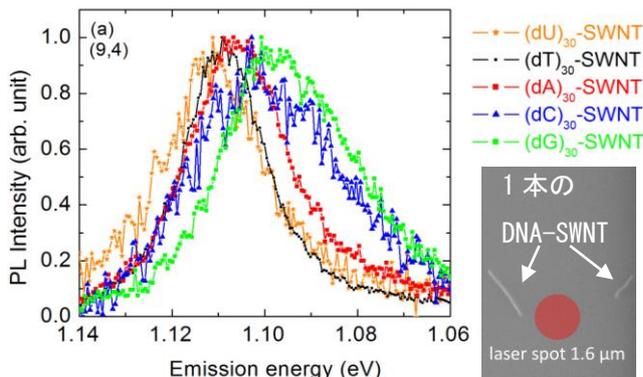
東理大工¹, 東理大理² ○伊藤雅浩¹, 山洞絵理², 本間芳和², 山本貴博¹

現在、単層カーボンナノチューブ (SWNT) と DNA の複合材料に関する研究が盛んに行われている^{1,2}。これまで、DNA が SWNT と結合することで、SWNT を水溶液中に一本ずつ単分散できることや乾燥状態で基板に接触していてもフォトルミネッセンス (PL) の測定が可能であることが明らかになっている。しかし、この複合構造の詳細については明らかになっていない。そこで我々は、SWNT の PL スペクトルが誘電環境を通して周囲の環境に敏感に応答することに注目し、SWNT と DNA の結合状態について調べた³。

本研究では、塩基配列が違う (Uracil, Thymine, Adenine, Cytosine, Guanine が 30 塩基で配列している) 人工 1 本鎖 DNA が SWNT に吸着したときの光学特性を PL により評価し、それぞれの DNA の吸着の効果を比較した。DNA-SWNT 溶液を水で希釈することにより、基板上で 1 本の DNA-SWNT からの PL 測定を行った。その結果、図に示すように、Uracil, Thymine, Adenine, Cytosine, Guanine の順で DNA-SWNT からの PL スペクトルがレッドシフトしている結果が得られた³。当日は、先行研究^{1,2}の吸着エネルギーと PL スペクトルのレッドシフトに関係について述べる。

参考文献

- 1) S. Gowtham et al., Phys. Rev. B 76, 33401 (2007).
- 2) M. K. Shukla et al., Chem. Phys. Lett. 480, 269 (2009)
- 3) M. Ito et al., J. Phys. Chem. C. 119, 21141 (2015)



P-03

強誘電極によるグラフェンへのキャリア注入に関する第一原理シミュレーション

東理大・工¹, 東理大・総研院² ○掘井耀¹, 小鍋哲², 山本貴博¹

IoT 社会を支えるトリリオンセンサの実現に向けて, 環境発電に注目が集まっている. 環境発電の1つに「熱電素子」があるが, 現状では熱電材料の更なる高出力化が必要である. 熱電材料の出力を最大化するためには, 材料のキャリアを最適な量に調整する必要があるが, 通常行われる化学ドーピングによるキャリアドーピング法ではキャリア量の最適化が難しく, 各種熱電材料に対して試行錯誤が続いている状況である. その他のキャリアドーピング法として電界効果法があるが, この方法は電界を印加するための電源が必要であり, 環境発電応用には不向きである.

そこで我々は, 強誘電体の自発分極により無電力で熱電材料にキャリアドーピングする方法に注目した. 特に本研究では, フレキシブルかつ無害な熱電材料の創成を目指し, 熱電材料としては多層グラフェン, 強誘電材料としては PVDF (ポリフッ化ビニリデン) を選び, PVDF から多層グラフェンへのキャリア注入効果を第一原理シミュレーションによって調べた (図 1 上). 図 1 下に示すようにグラフェンに対して分極を正方向に作用させた場合は「電子」, 負方向に作用させた場合は「正孔」が注入されるが, キャリア (電子と正孔) は多層グラフェンの表面から 3 層程度まで染み込むことが明らかとなった.

参考文献

1) E. H. Hwang, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **80**, 235415 (2009).

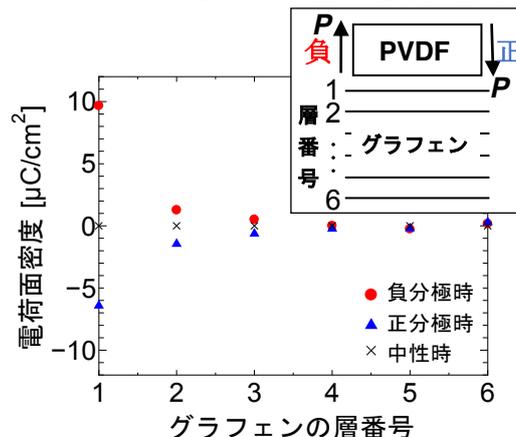


図 1 6 層グラフェンに対するキャリア注入

P-04 金属カーボンナノチューブにおける準バリステック伝導の数値解析 シミュレーション

東理大工¹, 神戸大工², 東理大総研³

○石関圭輔¹, 笹岡健二², 小鍋哲^{1,3}, 相馬聡文², 山本貴博¹

金属カーボンナノチューブ (CNT) は、銅に比べて 1000 倍以上の電流密度にも耐え得ることが予測されているため、次世代 LSI の配線材料としての応用が期待されている。室温における CNT の電気伝導は、量子干渉効果と電子格子散乱の両方の影響を受けるため、チューブ長に応じて異なる性質を示すことが知られている⁽¹⁾。電気抵抗とチューブ長との関係に注目すると、チューブ長が平均自由行程に比べて十分短い場合にはバリステック伝導、十分長い場合にはオーミック伝導となる。しかし、その 2 つがクロスオーバーする準バリステック伝導については、未だに十分な理解が得られていない。

そこで本研究では、開放系シュレディンガー方程式と分子動力学法を組み合わせた量子輸送理論を用いて、4 つの直径の異なる金属 CNT の室温における電気伝導特性を 2.5 nm から 3 μ m までのチューブ長に対して調べた。その結果、バリステック伝導からオーミック伝導へのクロスオーバーを再現することに成功し、更に、準バリステック伝導領域において、電気抵抗は直径に比例して増加することを明らかにした。

参考文献

1) J. -Y. Park, et al., Nano Lett. **4**, 5117 (2004).

P-05

CNT 薄膜の電気伝導シミュレーションと導電性の最適化

東京理科大学工学研究科¹ ○佃将明¹, 山本貴博¹

フレキシブルな透明導電膜材料として、カーボンナノチューブ (CNT) 薄膜が期待されているが、CNT 薄膜は大量の CNT が複雑に絡み合ったネットワーク構造をしているため、その伝導メカニズムは完全には解明されていない。CNT 薄膜の電気伝導特性を理解し、CNT 薄膜の高性能化の指針を得るために、CNT 薄膜の電気伝導特性に関する理論解析が求められている。本研究では、薄膜面積 S 、CNT 長さ l_{CNT} を固定した CNT を計算機上で散布させ、密度 N と配向角度 θ_{max} を変数とすることで、CNT 薄膜の配向性の最適化条件を検討した (なお系の横軸と CNT のなす角 θ を $-\theta_{\text{max}} < \theta < \theta_{\text{max}}$ の範囲で一様に CNT を散布させることで配向性を制御する)。

密度依存性に関しては、CNT の密度が低い領域においては電流パスが形成されず導電性を示さなかったのに対し、密度の値を増やすと電流パスが形成され、密度 $N = 40$ [本/ μm^2]からシートコンダクタンスの立ち上がりを確認できた。密度を $N = 200$ [本/ μm^2]に固定し、配向依存性を調べると、図 1 が示すように配向角度 $\theta_{\text{max}} = 50$ [deg]で発生させた薄膜のシートコンダクタンスが最大値を示した。これは、CNT 同士の接触数が多く、電流パスを十分形成し、さらに電気伝導経路の蛇行が最小になるためであると考えられる。

本研究より、密度 $N = 40$ [本/ μm^2]の閾値を超えると CNT 薄膜は導電性を示し、閾値を超えた密度で配向制御を行うと、シートコンダクタンスの最適値が現れることが分かった。

[1]Alper Buldum et. al, Phys Rev. B, 63, 161403(2001)

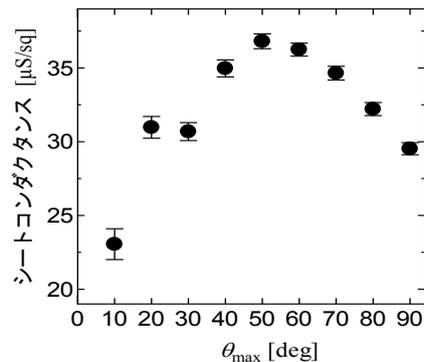


図 1 シートコンダクタンスの配向性依存性.

P-06

Sn の自己凝集作用を用いたテクスチャ SnO₂ 透明導電膜の作製

Fabrication of textured SnO₂ transparent conductive films by using self-assembled Sn nanoparticles

東大院・理¹, KAST² ○福本通孝¹, 中尾祥一郎², 廣瀬靖^{1,2}, 長谷川哲也^{1,2}

The Univ. of Tokyo¹, KAST² ○Michitaka Fukumoto¹, Shoichiro Nakao²,
Yasushi Hirose^{1,2}, Tetsuya Hasegawa^{1,2}

表面にサブミクロンサイズの凹凸(テクスチャ構造)を持ったテクスチャ透明導電膜は、薄膜シリコン太陽電池の透明電極材料として重要である[1]。今回、Sn の自己凝集作用[2]を用いて、新しいテクスチャ構造の作製方法を開発したので報告する。

図に実験の模式図と各過程での SEM 像を示す。まず金属 Sn 膜(膜厚 25 nm)を、室温で無アルカリガラス上に堆積する(図(a))。得られた平坦な金属 Sn 膜を還元アニール(H₂もしくは真空中 600 °C)して自己凝集させ、Sn ナノドットとする(図(b))。次に Sn ナノドットを酸化アニール(大気中 600 °C)し、SnO₂ ナノドットとする(図(c))。最後に SnO₂ ナノドットをテンプレートとし、SnO₂ 透明導電膜を堆積する(図(d))。結果的に得られた SnO₂ 膜にはテクスチャ構造が形成されている。この薄膜において、平均の可視光全透過率が 74 %、シート抵抗が 5.2 Ω/□と、太陽電池応用に十分な値が得られた。

[1] Mizuhashi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 27, 2053 (1988).

[2] Kim et al., ACS Nano, 6, 265 (2012).

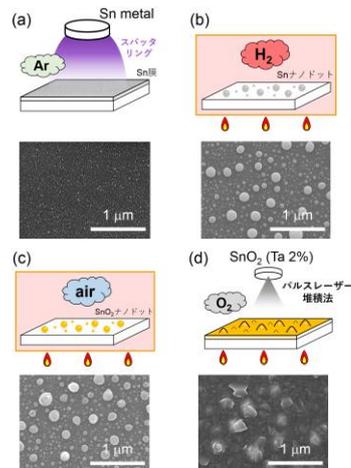


Fig. Schematics and corresponding SEM images of the proposed method.

P-07

低入射電圧高空間分解能走査電子顕微鏡法における 低エネルギー特性 X 線の検出

日本電子株式会社¹, 奈良工業高等専門学校², オックスフォード・インストゥルメンツ株式会社³,
山本康晶¹, 山田裕久², 森田博文³, 高橋秀之¹, 高倉優¹, 菊地真樹¹, 〇朝比奈俊輔¹,

電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) は、高分解能観察による試料解析の用途で幅広く使用されている。試料の特性評価においては観察だけでなく元素分析も重要であり、X 線分光器が多くの SEM で装備されている。その中でも SEM とエネルギー分散型 X 線分光 (EDS) を組み合わせた手法は、バルク材料の元素解析に必要不可欠なツールとして様々な分野で利用されている。近年では様々な改良が施された電子銃や対物レンズなどによって、極低入射電圧での性能向上により、数 10 nm オーダーの微小粒子や試料表面近傍の EDS 元素分析のニーズも増えてきた。微小領域の EDS 分析のためには、低入射電圧において高分解能を維持した電子ビームの利用とそれにより発生した低エネルギー特性 X 線の効率的な検出が重要となる。

今回、高空間分解能での元素マッピングが可能な FE-SEM (JEOL JSM-7800FPRIME) と低エネルギー特性 X 線の効率的な検出が可能であるウィンドウレス EDS (Oxford 社製 X-Max Extreme) を組み合わせた。これにより今までの低入射電圧 SEM-EDS では困難であった燃料電池用の電極触媒における数 nm の Pt ナノ粒子の SEM-EDS 元素マッピングを試みた。さらに最近開発された高エネルギー分解能な SEM-軟 X 線分光器 (JEOL 製 SS-94000 SXES) で、軟 X 線領域の特性 X 線による分析も試みたので併せて報告する (1)。

参考文献

1) Terauchi, H. Yamamoto and M. Tanaka: Journal of Electron Microscopy, 50, 101, (2001).

P-08 グラフェンナノリボンを用いた電界効果トランジスタにおけるエッジ乱れの影響

東京理科大学工学研究科¹

○高島健悟¹, 山本貴博¹

従来材料を遥かに凌駕する電気伝導特性により、グラフェンナノリボン（GNR）は次世代デバイス材料として注目を集めている。しかし、GNRの電気伝導特性は原子レベルの欠陥が端にあるだけで大きく影響を受ける事が知られている[1]。そこで、GNRをFETのチャネル材料として用いる際に、エッジ乱れがFET特性に及ぼす影響を詳細に調べる必要がある。

我々のグループは、エッジラフネスを含んだGNRをチャネル材料としたFET（図1）のデバイス特性をタイトバインディング近似と非平衡グリーン関数法を組み合わせることで、量子力学に基づく計算を用いて評価した。本研究ではデータの信頼性を高めるために100通りのサンプルを用意して計算を行った。

本研究により、リボン幅2.21 nm、ゲート長21.3 nmのGNR-FETでは、ラフネス濃度が高くなると、ドレイン電流値が小さくなることが分かった。さらに、ラフネス濃度が高くなると、電流値の変化だけでなく、サンプル毎のバラつきも大きくなることが分かった。

特に、ラフネス10%を超えたあたりから、電流値の減少とバラつきの増大が激しくなった。解析を進めていくと、この著しいFET特性の変化はアンダーソン局在が原因であることを突き止めた[2]。以上によりナノスケールのFETでは局在現象がデバイス性能に大きく作用することが分かった。

参考文献

[1] K. Takashima and T. Yamamoto., APL, **104**, 093105 (2014).

[2] Kengo *et al.*, J. Appl. Phys. 119, 024301 (2016).

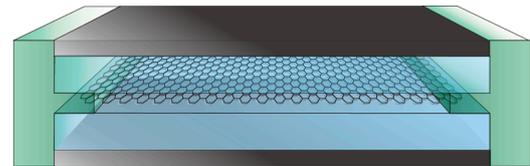


図1 端欠損を含むグラフェンナノリボン FET

P-09

全反射高速陽電子回折 (TRHEPD) の方位角プロットによる表面構造解析の試み

高エネ機構物構研, 原子力機構先端基礎^A

望月出海, 深谷有喜^A, 一宮彪彦, 兵頭俊夫

あらゆる物質の内部の静電ポテンシャルは正なので、全反射高速陽電子回折 (TRHEPD) 法[1]においては、視射角 θ が臨界角 θ_c^* より小さいと、陽電子は全反射して最表面だけをプローブする。このときの回折パターンは下層の格子緩和に無関係である[2]。 θ を θ_c より大きくすると、陽電子は内部に侵入するが、表面に近づく向きに屈折して進み、一度も非弾性散乱を受けずに弾性散乱で外部に戻ってきたものだけが回折パターンに寄与する。この回折パターンは最表面から θ に応じた深さまでの原子層の情報のみ含む[2]なので、解析によって、最表面の原子配置から始まり、次第に下層の原子配置を決めていくことができる。

この TRHEPD の表面超高感度性を最大限に活かした手法を確立するため、従来のロッキング曲線法とは異なり、入射ビームの視射角 θ を固定し、試料を面直 (z) 軸周りに回して方位角 ϕ を調整しつつパターンを取得して、鏡面反射スポット強度の ϕ 依存性を抽出する「方位角プロット」[3]による構造解析法を開発している。これにより、緩和層まで含めた信頼度の高い構造決定が可能であると期待している。

そのためにまず、構造が良くわかっているルチル型 TiO_2 (110) (1×1) 表面を TRHEPD で測定した回折パターンの方位角プロットと、文献の構造モデルに対する動力学的理論による再現計算を比較した。その結果、計算で考慮すべき回折ビームの数や指数を慎重に選択する必要があると判明した。ここでは、現在までの開発状況と共に、これまで調べられていなかった下層にも格子緩和がある可能性について発表する。

※臨界角 θ_c は物質によって異なるが、通常 $2 \sim 3^\circ$ 程度である。全反射領域とブラッグ反射領域が十分に重なって構造解析に好都合な条件が揃うのは、全量子ビーム中で陽電子だけの特徴である。

[1] 一宮彪彦, 日本物理学会誌 70 (2015) 683.

[2] Y. Fukaya et al., Appl. Phys. Express 7 (2014) 056601.

[3] Z. Mitura and J. L. Beeby, J. Phys.: Condens. Matter 8 (1996) 8717.

P-10 独立4探針STMを用いた水素終端SrTiO₃表面の輸送特性の *in situ* 評価

東大理¹, KEK 物構研², 東大物性研³

○武内康範¹, 秋山了太¹, 保原麗¹, 一ノ倉聖¹, 湯川龍², 松田巖³, 長谷川修司¹

SrTiO₃(STO)は酸素欠陥や終端面によって、その電気特性が劇的に変わることから注目を集めている。これまでに STO 表面に水素原子を照射することによって、空間電荷蓄積層に金属状態が出現し、電気伝導度が増加することが報告されている[1]。しかし、その表面の変化がバルクの酸素欠損によるのか、あるいは水素吸着によるのか、どちらに起因したものなのかは定かではなかった。

本研究では、独立駆動4探針装備の超高真空STMを用い、*in situ*で詳細に表面及びバルクの電気伝導特性を解析することにより水素照射の影響を検証した。まず絶縁体STOにクラッキング水素を照射後、3本の探針とクランプ電極を用いてSTO表面の電位分布を測定した。その結果、実験値は2次元伝導を仮定した式でよくフィットされた(図1)。その後、酸素雰囲気中でアニールを行うと、電気伝導度は減少した。これは終端した水素が脱離したことによると考えられる。これらの結果より、電気伝導度の変化はバルクの酸素欠陥由来ではなく、水素原子を照射することによって変化した表面由来であると考えられる。発表ではさらに温度依存性などの電気伝導の詳細について議論する。

参考文献

1) M. D'Angelo, et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 116802 (2012).

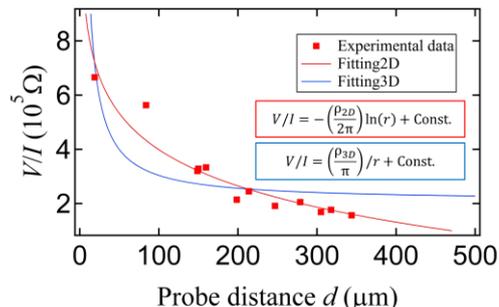


図1. 室温における抵抗値の探針間隔依存性

P-11 印加電圧値を変化させた積層型セラミックコンデンサ断面の ヘリウムイオン顕微鏡を用いた二次電子像観察

物材機構¹ ○酒井 智香子¹, 石田 暢之¹, 永野 聖子¹, 大西 桂子¹, 藤田 大介¹

新しい電位分布計測手法の開発を目的とし、我々はこれまでに、内部電極に電圧印加を行った積層型セラミックコンデンサ (MLCCs) 断面の“ヘリウムイオン顕微鏡 (HIM)¹⁾ 観察によるアクティブ電圧コントラスト画像化”と“ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM) 測定による接触電位差画像化”の研究を試みた。²⁾ しかし、充電された全固体二次電池を使用したため、MLCC の内部電極に固定の電圧しかかけることができなかった。そこで、超高真空 HIM 装置内で操作できる *in-situ* 電圧印加機構を装置に組み込んだ。実験には BaTiO₃ 誘電体と Ni 内部電極から成る無機固体 MLCC を試料として用いた。MLCC を切断、機械研磨し、断面に現れた内部電極及び電極間 (誘電体領域) の電位分布を測定するために内部電極に電圧印加を行い、HIM 観察を行った。今回導入した電圧印加機構を用いて 2 つの内部電極間に 0.5 V から 5 V まで 0.5 V 間隔で電圧印加を行った。電圧印加の結果、二次電子 (SE) 像に、接地した内部電極と正にバイアスされた内部電極の間にグレースケールの差が現れた。つまり、電位を反映した電圧コントラストが観察された。誘電体領域では、印加電圧が 1 V 以下の際、グレースケール値は接地した内部電極から、正にバイアスされた内部電極にかけて直線的に減少した。この結果は、印加電圧が 1 V 以下の際、SE 像に、内部電極及び誘電体領域の電位を反映した電圧コントラストが観察できたことを示している。当日は、電圧印加値毎の SE 像観察結果について詳細に発表する。

この研究は主に、文部科学省の委託事業「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」及び「JSPS 科研費 JP16K14104」の助成を受けたものです。太陽誘電株式会社小形様より MLCC (EMK325BJ226MM-P, TAIYO YUDEN CO., LTD.) の御提供を頂きました。

参考文献

1) B. W. Ward *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B **24** (2006) 2871. 2) C. Sakai *et al.*, Appl. Phys. Lett. **109** (2016) 051603.

P-12

単原子層超伝導体 $\text{Si}(111)\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Tl, Pb)}$ の STM/STS 観察

東大理¹, Univ. of Hamburg², IACP FEB RAS³, FEFU⁴, VSUES⁵, 東大物性研⁶

○中村友謙¹, H. Kim², 一ノ倉聖¹, 高山あかり¹,

A. A. Saranin^{3,4}, A. Z. Zotov^{3,4,5}, 長谷川幸雄⁶, 長谷川修司¹

表面超構造 $\text{Si}(111)\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Tl, Pb)}$ は、ラシュバ効果によって大きくスピン分裂したバンドを持ち、*In situ* 電気伝導測定では 2.25 K においてゼロ抵抗を示すことが報告されている[1]。表面系のように空間反転対称性を破り、かつスピン軌道相互作用の大きい系では超伝導クーパー対においてスピン一重項と三重項の混合状態が期待され[2]、 $\text{Si}(111)\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Tl, Pb)}$ はその有力な候補であると考えられる。

我々は $\text{Si}(111)\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Tl, Pb)}$ について走査トンネル顕微鏡及びトンネル分光測定を行い、初めて超伝導ギャップ ($\Delta_{\text{pp}} = 2.3 \text{ meV}$, $T < 0.5 \text{ K}$) を観測した。さらに、計算によって得られたトンネルスペクトルとの比較により、超伝導ギャップは異方性を持つことが示唆された。また、 $\text{Si}(111)\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-(Tl, Pb)}$ の渦糸中心では超伝導ギャップが閉じきらず、擬ギャップのようなディップ構造が観測された。

当日は詳細な測定結果とその解釈について発表する。

参考文献

- 1) A. V. Matetskiy *et al.*, PRL **115**, 147003 (2015)
- 2) L. P. Gor'kov and E. Rashba, Phys. Rev. Lett. **87**, 037004 (2001)

P-13 低温パラジウムへの水素イオン照射による準安定状態の実現

東大生研

○小澤孝拓, 大野哲, 河内泰三, 小倉正平, 福谷克之

パラジウム(Pd)は高い水素吸蔵性を持ち、表面における水素吸着・吸収の原子過程は調べられてきた[1,2]。水素吸蔵に伴い抵抗の増加、超伝導の発現、比熱の異常など興味深い物性を示すことでも知られている。近年では従来に比べ高温度の超伝導発現の可能性が指摘された。準安定的な状態が関わっていると推測されているが、その詳細は明らかではない。本研究では、SrTiO₃(100)基板上のPd(100)薄膜の水素化に伴う抵抗の変化を四端子測定法によりその場観察し、昇温脱離法(TDS)を用いて水素吸蔵との相関を調べた。水素分子曝露をした場合、バルク内部へ水素が拡散して水素化物を形成することによって抵抗が増加した。一方0.5~1.0 keVの水素イオン照射をした場合、抵抗が減少することが観測された(図)。どちらの場合も370 K程度の昇温によりPdの抵抗は元の状態に戻ることがわかった。またTDSのデータによると、分子状水素曝露では水素が吸蔵し得ない温度領域においてもイオン照射により水素が吸蔵されることが確認された。抵抗変化の原因について考察する。

参考文献

- 1) H. Okuyama, et al., Surf. Sci. 401, 344 (1998).
- 2) S. Ohno, et al., J. Chem. Phys. 140, 134705 (2014).

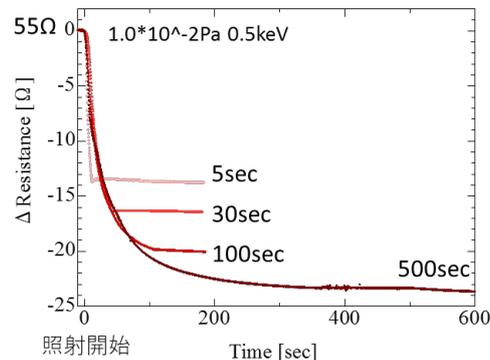


図 試料温度~60 K. 5~500 秒の水素イオン照射によるパラジウムの抵抗変化.

P-14

アナターゼ型二酸化チタンにおける水素の拡散

東京大学生産技術研究所

○長塚直樹, Wilde Markus, 福谷克之

水素と二酸化チタン表面の相互作用は水の電気分解による水素生成や水素センサー、太陽電池におけるプロトン透過膜としての応用上重要である。しかしながら、アナターゼ型表面での水素の振舞は実験的研究が少なく、明らかになっていない。理論計算によると、水素は最表面のみならず、サブサーフェス領域にも安定な吸着サイトを持つことが示されている。さらに、水素がバルクへ拡散することも予想されている[1, 2]。本研究では、単結晶のアナターゼ型二酸化チタン(101)表面で水素原子の吸着量や表面の温度を制御し、電子状態変化や水素の吸着量、水素の深さ分布を測定したので報告する。

図1に水素が飽和吸着した表面とその後700 Kに加熱した際の電子状態変化を示す。飽和吸着した表面では、フェルミレベル下1.2 eV付近にギャップ中準位が現れた。このときバンド湾曲は0.5 eV下方に変化し、電子親和力は0.2 eV減少した。加熱後のスペクトルでは、ギャップ中準位の強度は半減し、バンド湾曲は0.2 eV回復した。一方、電子親和力は清浄表面と同じ値に戻った。この変化は、表面の電気双極子は清浄表面と一致するが、依然として電子ドープが起こっていることを示している。共鳴核反応法の測定では、700 K加熱後に表面水素は存在しないことが明らかとなった。本発表では、水素の熱脱離や仕事関数変化の吸着量依存性と併せて、水素の吸着位置や拡散について議論する。

参考文献

- 1) M. M. Islam *et al*, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 6809
- 2) U. Aschauer *et al*, Phys. Chem. Chem. Phys 14 (2012) 16595

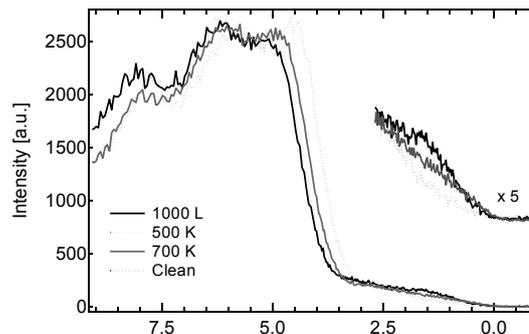


図1 清浄表面、水素吸着表面、700 K加熱後の電子状態変化

P-15

二光子光電子分光の開発

東京大学生産技術研究所¹, ○大橋由季¹, 長塚直樹¹, 櫻井敦教¹, 森近一貴¹, 芦原聡¹, 福谷克之¹

光触媒等として工学的応用への期待が高いTiO₂は,これまで紫外光電子分光法(UPS)を用いた基底電子状態の研究が盛んに行われてきた.しかし,反応に直接寄与する励起電子状態の観測はほぼ未開拓である.近年,励起電子状態を調べる手法として,フェムト秒オーダーの時間幅を持つ短パルスレーザー光を用いた二光子光電子分光法(2PP)が開発されてきた¹⁾.この手法は光が短パルスに集中しているため,スペクトルのピーク強度が高いという特徴がある.また,励起状態の緩和過程のフェムト秒オーダーでの観測が可能である.

現在開発中の2PP装置の模式図を示す.光源としてHe放電管とレーザーを使用した.入射角はそれぞれ45°と60°である.レーザー光としてパルス幅~100 fsで,波長800nmの第二高調波である400nm(3.1eV)を使用した.較正のため,先行研究と同様にAr⁺スパッタで表面に欠損導入したルチル型TiO₂(110)面を計測した.UPSでは欠陥誘起のギャップ中準位が観測され,2PPでは先行研究と同様のスペクトルが得られた.2PPで得られたピークは,ギャップ中準位から伝導帯中のe_g軌道への遷移であると解釈されている²⁾.今後は800nmの第三高調波である266nm(4.6eV)のレーザー光を非線形光学結晶の利用によって連続的に変化させ,dバンド間の共鳴を観測する計画である.

参考文献

- 1) H. Petek, *et. al.*, Prog. Surf. Sci. **56**, 239 (1997).
- 2) A. Argondizzo, *et. al.*, Phys. Rev. B **91**, 155429 (2015).

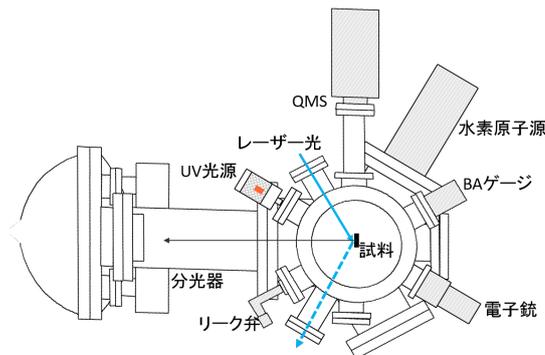


図 二光子光電子分光の模式図

P-16

3D Analysis of Stress Dynamics in Si(100) by Confocal Raman Microscopy

National Institute for Materials Science (NIMS) ○Hongxin Wang, Han Zhang, Bo Da, and Daisuke Fujita

Internal stresses in Si, intentionally created or unavoidably produced during device fabrication, play essential roles in device performance in microelectronics, micro-electromechanical systems and sustainable energy components including solar cells and secondary batteries applications. Raman spectroscopy provides an unique non-destructive method to characterize internal stress of a material by measuring frequency shift of inelastic scattering. Confocal Raman microscopy (CRM) is Raman spectroscopy combined with confocal microscopy. The technique was envisioned to provide sub-micron resolution in three-dimension of Raman analysis. However, current CRM is limited only to transparent specimens. This is because the much higher photon absorption of opaque materials (including Si) counters depth selectivity from the confocal aperture, resulting in a mixture of frequency shifts from neighboring layers to be collected even though the probe laser is tightly focused. In this research, we obtained the true 3D stress distribution in a pre-stressed Si wafer by decomposing the superposition of local Raman scatterings (as shown in Figure 1), which are treated as variables in solving a linear system.

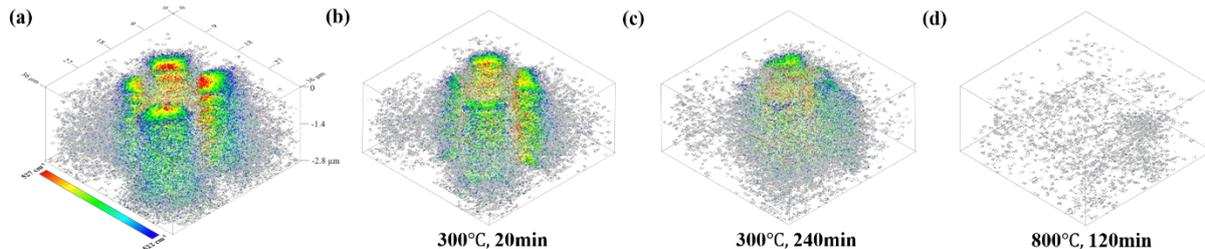


Figure 1. 3D confocal Raman mapping of stresses from the Si(100) surface (0 μm) to the deep part (-2.8 μm), (a) before annealing, (b) annealing for 20 min at 300°C, (c) annealing for 240 min at 300°C, (d) annealing for 120 min at 800°C.

P-17

超低入射電圧走査電子顕微鏡法によるナノ構造材料の表面観察

日本電子株式会社¹ 山形大学² ○作田裕介^{1,2}, 朝比奈俊輔¹, 石崎学², 富樫貴成², 栗原正人²

走査電子顕微鏡 (SEM) はこれまで表面形態を観察することに主眼がおかれていたが、高分解能化が進むにつれ、試料表面に形成されたナノメートルオーダーの構造を観察したいという要望が強まってきた。最表面観察を行なうには入射電子の拡散を軽減するため、低加速電圧の観察が有効であるが、低加速電圧条件では電子プローブ径を小さく出来ないという課題があった。近年、低加速電圧であっても収差の影響を低減し高い空間分解能を有する低加速電圧高空間分解能 SEM (Low Voltage High Resolution SEM: LV-HRSEM) が登場し、低加速電圧での高空間分解能観察が可能となりつつある¹⁾。日本電子 (株) で開発した LV-HRSEM では 2 つの手法により、低加速電圧時の空間分解能を向上させている。その 1 つが磁界レンズに静電レンズを組み合わせた電磁界重畳型対物レンズである。この方式では、対物レンズを通過した後の一次電子は高加速電圧で磁場レンズ内を通過し、レンズ磁界下面で減速させるため、磁場漏れを抑制しつつ低入射電圧での分解能向上が期待できる。2 つ目は、試料に負のバイアスを印加し、試料直前で入射電子を減速させる減速法 (GENTLEBEAM™ モード) である。減速法では、試料付近に静電界を作ることで、電磁界重畳型対物レンズの効果に加えて色収差をさらに低減し、空間分解能が向上できる。

この LV-HRSEM では試料の最表面形態の観察を可能とすると共に、帯電の影響や電子線によるダメージの低減も可能である。その結果、絶縁試料の無蒸着観察やソフトマテリアルのダメージレス観察への応用を可能とし、その用途はさらに広がっている。本稿では、LV-HRSEM によるナノ構造材料の高空間分解能観察・ダメージレス観察・帯電抑制について応用例を交えつつ、その手法を紹介する。

参考文献

1) L.Reimer. Image Formation in Low-Voltage Scanning Electron Microscopy, p.12 (1993)

P-18

ルチル型二酸化ルテニウム薄膜における電気輸送特性の膜厚依存性

東大院理¹, 東北大院理², KAST³ ○沓澤大^{1,2}, 岡大地², 福村知昭², 長谷川哲也^{1,3}

序論 ルチル型 RuO₂ は、良電気伝導性、高熱安定性のため電極応用が盛んに研究されている。特に、固体電解質である YSZ 上に担持することで、揮発性有機物の燃焼触媒として高効率を示すことが知られている[1]。触媒の高効率化には電極の電気伝導の大部分を担う YSZ(111)最安定面上に成長した RuO₂ の電気輸送特性の評価が重要である。しかし、現状では YSZ 上への RuO₂ 薄膜合成の例は(100)面上のみに限られている[2]。本研究では、YSZ(111)基板に様々な厚さのルチル型 RuO₂ エピタキシャル薄膜を作製し、その電気輸送特性を調べた。

結果と考察 PLD 法を用いて、YSZ(111)基板に RuO₂ エピタキシャル薄膜を合成した。得られた膜は *a* 軸方向に結晶歪みが観察され、膜厚の増加に伴い歪みの大きさは -1% - +1%と変化した。ほぼ格子緩和した状態の膜(37 nm, $\Delta a/a = +0.057\%$)は全温度範囲で金属的な挙動を示し、従来の電子-フォノン相互作用によるモデル[3]と一致する振る舞いであった (図 1 実線)。一方で、*a* 軸長が縮んでいる膜 ($\Delta a/a = -0.47, -0.87\%$) は、低温において従来のモデルでは説明できない金属絶縁体転移を示した。転移点は歪みが大きいほど高温側へシフトし、最も歪んだ膜($\Delta a/a = -0.87\%$)に至っては、全温度範囲で絶縁体的な挙動を示した。原因として、キャリアが薄膜化に起因するアンダーソン局在によってトラップされ、絶縁体転移が引き起こされたと考えられる。以上の結果から触媒電極への応用において、RuO₂ 薄膜の膜厚は考慮すべき重要な要素であることが分かった。

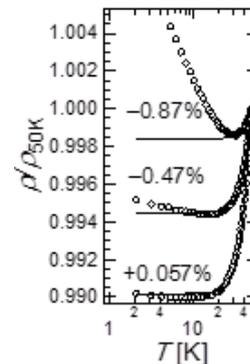


図 1. 様々な膜厚の RuO₂ の抵抗率の温度依存性 (実線は電子-フォノンモデルによるフィッティング曲線)

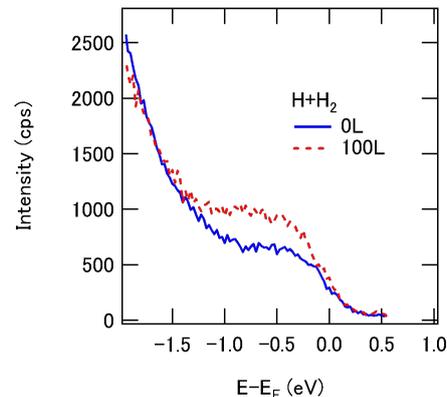
参考文献 [1] I. Constantinou *et al.*, *Catal. Lett.*, **100**, 125 (2005). [2] Q. X. Jia *et al.*, *J. Mater. Res.*, **10**, 2401 (1995). [3] K. Glassford *et al.*, *Phys. Rev. B.*, **49**, 7107 (1994).

P-19

水素吸着による $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ 表面の電子状態制御

東京大学生産技術研究所 ○浅川寛太, 長塚直樹, 福谷克之

Fe_3O_4 は、スピン偏極や120 Kで起きるフェルベイ転移と呼ばれる金属-絶縁体転移などで注目を集めている。フェルベイ転移のメカニズムは完全には解明されていないが、Fe(B)サイトの電荷秩序と軌道秩序の形成によるものと考えられている。また、 Fe_3O_4 表面の電子状態はバルクと大きく異なる。例えば(001)表面では、フェルベイ転移と類似した超周期構造が室温で存在しており^[1]、(111)表面でも、フェルベイ転移温度でバンドギャップが閉じないという報告がある^[2]。これは、表面ではフェルベイ転移の振る舞いがバルクと異なる可能性を示唆している。フェルベイ転移は電荷秩序を伴うためFe(B)の価数に敏感であると考えられる。本研究では、紫外光電子分光法を用いて、水素原子吸着による表面Fe(B)の価数や表面電子状態の変化を調べた。



Fe(A) 末端の $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ 表面では水素原子暴露により仕事関数が減少したが、フェルミレベル付近の電子数に変化が見られなかった。これは、水素原子は中性原子として吸着するが、電気双極子を生じていることを意味している。また、Fe(A) 末端表面に酸素を暴露した後水素原子を暴露したところ、図に示すように、UPS スペクトル上でフェルミレベル付近の Fe(B) t_{2g} 軌道由来のピークが増加することが分かった。これは、表面に酸素が多く存在する状態では、水素が表面の酸素にイオン結合し、Fe(B) t_{2g} 軌道に電子がドープされることを意味している。

[1] Z. Łodziana, Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 206402.

[2] K. Jordan, et al. Phys. Rev. B 74 (2006) 085416.

P-20

Epitaxial growth of baddeleyite NbON thin film on YSZ (100) substrate using self seed layer

Univ. of Tokyo¹, KAST² ○Vitchaphol Motaneeyachart¹, Yasushi Hirose^{1,2}, Atsushi Suzuki¹, Shoichiro Nakao², and Tetsuya Hasegawa^{1,2}

Baddeleyite tantalum oxynitride (TaON) has been extensively studied as a photocatalyst because of its high photocatalytic activity for water oxidation⁽¹⁾. However, high cost of Ta is a barrier for its practical uses. NbON is a possible low-cost alternative to TaON. Furthermore, bandgap (E_g) of NbON is smaller than that of TaON⁽²⁾ due to higher electronegativity of Nb than Ta⁽³⁾. In this study, we fabricated baddeleyite NbON, which is the most stable phase⁽⁴⁾, in epitaxial thin film by nitrogen plasma assisted pulsed laser deposition (NPA-PLD) method and investigated their physical properties.

A Nb₂O_{4.8} target was ablated by a KrF excimer laser ($\lambda = 248$ nm) under supply of nitrogen gas activated into radicals by a RF plasma source. Figure 1(a) shows θ - 2θ XRD patterns of NbO_xN_y thin films deposited at various substrate temperatures (T_s) on yttria-stabilized zirconia (YSZ) (100) substrates, of which lattice constants match well with those of baddeleyite NbON⁽⁴⁾. The films grown at $T_s \leq 475$ °C were amorphous whereas the films grown at $T_s \geq 500$ °C showed $h00$ diffraction peaks of baddeleyite structure. Although the diffraction intensity increased with T_s , the film fabricated at 600 °C was black in color due to nitrogen deficiency. More stoichiometric films were obtained by using two-step growth method, where a thin seed layer of NbO_xN_y was firstly grown at 600 °C and then thick main layer was deposited on it at 500 °C. The obtained films showed intense diffraction peaks (Fig. 1(a)) as well as yellow color with E_g of 2.3 eV (Fig. 1(b)). The chemical composition of the film was evaluated as NbO_{0.89}N_{0.99}.

A part of this study was financially supported by CREST, JST.

References

- 1) M. Hara *et al.*, *Catalysis Today* **78**, 555 (2003),
- 2) R. Kikuchi *et al.*, *Electrochemistry* **83**, 711 (2015)
- 3) H. W. Eng *et al.*, *J. Solid State Chem.* **175**, 94 (2003),
- 4) M. W. Lumey *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**, 887 (2005)

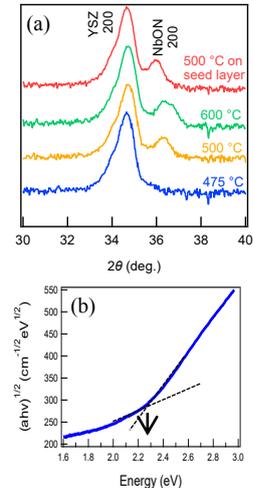


Figure 1. (a) θ - 2θ XRD pattern of the baddeleyite NbON film grown on YSZ(100) substrate. (b) Tauc plot of the baddeleyite NbON thin film.

P-21

単相遷移金属水素化物薄膜のエピタキシャル成長とその評価

東工大物質理工¹、東北大 AIMR²、日工大工³、東北大金研⁴

○笹原悠輝¹、清水亮太¹、杉山一生¹、大口裕之²、白木将³、折茂慎一^{2,4}、一杉太郎¹

[序]: 金属水素化物は硫化水素における高温超伝導の報告[1]以降、エレクトロニクス応用への関心が高まっている。一方で、詳細な物性研究に必要なエピタキシャル薄膜の合成例は少なく、パルスレーザー堆積(PLD)法を用いた数例の報告(LiH[2], TiH₂[3])に限られている。また、これらの PLD 法で作製した薄膜には不純物相の混在が指摘されていることから、単相の金属水素化物を作製するための新たな手法・指針が必要である。そこで本研究では、活性の高いプラズマ状態を介した水素化の促進を期待して、反応性マグネトロンスパッタ法による単相の水素化チタン(TiH₂)及び水素化ニオブ(NbH)の作製を試みた。

[実験と結果]: Ti と Nb の金属ターゲットを用い、基板温度(T_s)と水素分圧(p_{H_2})をパラメータとして Al₂O₃(0001)基板上に TiH₂ と NbH の成膜を行った。作製した薄膜の X 線回折結果から条件を最適化し、(111)配向した TiH₂($T_s = 150^\circ\text{C}$, $p_{H_2} = 0.05 \text{ Pa}$)、(010)配向した NbH($T_s = 200^\circ\text{C}$, $p_{H_2} = 1.0 \text{ Pa}$)の単相のエピタキシャル薄膜の作製に成功した。このように、反応性マグネトロンスパッタ法は、単相の金属水素化物エピタキシャル薄膜の作製手法として有用であることが示された。当日は作製した薄膜の構造及び輸送特性の評価についても報告する。

参考文献

[1]: A. P. Drozdov *et al.*, *Nature* **525**, 73 (2015).

[2]: H. Oguchi *et al.*, *APL Mater.* **3**, 096106 (2015).

[3]: K. Yoshimatsu *et al.*, *Appl. Phys. Express* **8**, 035801 (2015).

P-22 中性子反射率測定による LiCoO₂ 正極/固体電解質界面の Li 分布の解析

東工大物質理工¹, CROSS 東海², JAEA³

○小林成¹, 杉山一生¹, 清水亮太¹, 花島隆泰², 宮田登², 武田全康³, 一杉太郎¹

[目的] 全固体 Li 電池の性能向上において、正極/固体電解質間の高い界面抵抗が課題となっている。この界面抵抗の原因としては、正極や固体電解質とは構造・組成が異なった層が界面に形成されるためと考えられているが[1]、その詳細については未だ解明されていない。そこで本研究では、薄膜電池動作下 *in-situ* 中性子反射率測定を行い、界面近傍における Li 密度の深さ分布について、充放電状態による違いを調べた。

[実験] Li イオン固体電解質である Li_{1+x+y}Al_y(Ge, Ti)_{2-x}P_{3-y}Si_yO₁₂(Ohara 社製, LICGC™)基板に、正極として LiCoO₂ をパルスレーザー堆積法により成膜した。正極・負極の集電体として Cr、Ni をそれぞれマグネトロンスパッタ法により堆積させた。作製した電池試料について、初期状態、充電状態(1.8 V)、放電状態(0.3 V)で中性子反射率測定(J-PARC MLF BL-17 SHARAKU)を行った(Fig. 1 挿図)。

[結果と考察] 初期状態、充電状態で得られた反射率プロファイルを示す(Fig. 1 丸印)。界面近傍の組成・密度の違いを反映したフリンジパターンの違いが見られた。フィッティングの結果(Fig. 1 実線)、初期状態では界面近傍の Li 密度が固体電解質側で急峻に減少していることがわかった。その一方で、充電・放電状態では正極や固体電解質と Li 密度が異なる界面層が存在していることがわかった。このように、界面抵抗に大きな影響を及ぼすと思われる界面近傍の Li 密度が、初期状態と充放電状態で大きく異なることを見出した。

参考文献

1) K. Takada, Acta Materialia, **61**, 759 (2013)

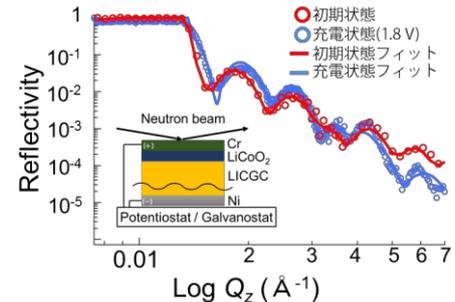


Fig. 1: Neutron reflectivity patterns and fitted results

P-23 Nd:YAG 固体レーザーの 5 倍波(波長 213 nm)を用いたパルスレーザー堆積

東工大物質理工

○中村直人, 杉山一生, 清水亮太, 一杉太郎

パルスレーザー堆積(PLD)法は良質な酸化物薄膜の作製手法の1つである。このPLD成膜時におけるターゲット材料アブレーションのための紫外レーザーには、エキシマレーザーが広く用いられている。しかしながらエキシマレーザーには、集光性が悪い、ガスの再充填が必要である、出力が不安定である等の問題があり、これらを解決する方法としてNd:YAG固体レーザー(基本波: 1064 nm)への関心が高まっている。これまでは4倍波(266 nm)によるPLD成膜がなされてきたが、バンドギャップが大きな材料のアブレーションには1光子あたりのエネルギーが不足しており [1, 2], 更なる短波長化が求められている。近年, 5倍波(213 nm)の出力強度が向上し, PLD法への応用が視野に入ってきた。そこで本研究では, Nd:YAG固体レーザーの5倍波が良質な薄膜作製に有用であることを実証するため, SrTiO₃(100)基板上にLaAlO₃薄膜のPLD成長を試みた。

Nd:YAG固体レーザーの5倍波を用いたPLD法によりSrTiO₃(100)基板上にLaAlO₃薄膜を堆積させた。成膜条件は, 酸素分圧 1×10^{-5} Torr, 基板温度 750 °C, フルーエンス 6 J/cm², 繰り返し周波数 5 Hz とした。成膜中に反射高速電子線回折(RHEED)から結晶成長を観察し, 成膜後に X 線回折(XRD)、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて構造や結晶性を評価した。成膜後の XRD($\theta-2\theta$ スキャン)の結果を図1に示す。作製されたLaAlO₃薄膜は単相であり, XRD ロッキングカーブ半値幅 0.1° の, 基板による拘束を受けた良質なエピタキシャル薄膜であった。輸送特性も過去の報告と比較し, 遜色ない結果であった。このように, Nd:YAG固体レーザーの5倍波を用いたPLD法が良質なエピタキシャル薄膜の作製に有用であることを実証した。

参考文献

- 1) Kuwata *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, **157** A521 (2010)
- 2) 白木ら 第76回応用物理学会秋季学術講演会 14a-2H-2, (2015).

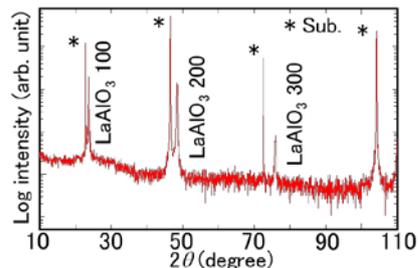


図1. XRD $\theta-2\theta$ scan

P-24

トポクティックフッ素導入/酸素アニールによる NdNiO_3 薄膜の可逆的抵抗制御

東大院理¹, KAST², UTTAC³, JASRI⁴, KEK-PF⁵

○小野塚智也¹, 近松彰¹, 片山司¹, 廣瀬靖^{1,2}, 原山勲³, 関場大一郎³, 池永英司⁴,
 箕原誠人⁵, 組頭広志⁵, 長谷川哲也^{1,2}

ペロブスカイト型ニッケル酸化物 RNiO_3 (R : 希土類)は、温度や R サイトの元素種に応じた金属-絶縁体転移を示し、それに伴い電気伝導性が大きく変化するため、基礎・応用の両面から研究されている[1]。特に電子やホール導入による相制御が幅広く行われており、古くは R サイトへの 4 価(Th^{4+})、2 価(Sr^{2+} , Ca^{2+})イオンドーピング[2]、最近では電界効果のような可逆的手法による相制御[3]が報告されている。一方、酸素欠損導入やプロトン挿入のような軽元素の操作は、 R サイトドーピングとは異なり低温での可逆的操作が期待できること、加えて電界効果と違って超薄膜を必ずしも必要としないことから最近注目されている[4,5]。今回我々は、ポリフッ化ビニリデンをフッ素源とし、 NdNiO_3 薄膜への可逆的なフッ素の導入・脱離に成功した。その結果、室温で 10^6 倍以上の巨大な抵抗変化を見出した。

【謝辞】 本研究は JSPS 科研費 15H05424, 16H06441 の助成と JST-CREST の支援を受けて実施された。

参考文献

- [1] G. Catalan, *Phase Transitions* 81, 729 (2008).
- [2] J. García-Muñoz et al., *Phys. Rev. B* 52, 13563 (1995).
- [3] S. Asanuma et al., *Appl. Phys. Lett.* 97, 142110 (2010).
- [4] J. Shi et al., *Nat. Commun.* 5, 4860 (2014).
- [5] L. Wang et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 9769 (2016).