

# 中性子反射率測定による細胞接着型 N<sub>2</sub>含有 DLC の評価 Investigation of cell proliferation enhancement type of N<sub>2</sub> contained-DLC by neutron-reflectometry

大越 康晴<sup>1</sup>、中里 悠一郎<sup>1</sup>、宮田 登<sup>2</sup>、宮崎 司<sup>2</sup>

1 東京電機大学、2 CROSS 中性子科学センター

ダイヤモンド状炭素(DLC: Diamond like carbon)は、高硬度、摺動性、耐腐食性を有し、物理的および化学的安定性に優れる非晶質炭素膜である。その構造は、膜中に水素を含み、自由空間を有するアモルファス構造で、炭素原子が局所的に sp<sup>3</sup>構造(ダイヤモンド結合)および sp<sup>2</sup>構造(グラファイト結合)を形成する。DLC の基本構造は、水素含有量および、sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup>構造比や膜密度によって決定し、この膜構造によってDLCの特性が示される。それ故、現在、産業応用の指標として、各種 DLC の分類(ISO 化)が進められている<sup>1)</sup>。また、最近では、従来の機械材料としての応用の他に、生体適合性 DLC として、人工関節の摺動面の耐摩耗保護膜や、ステント材の抗血栓性被膜等の生体材料として用いられている。これらの生体適合性 DLC の開発では、DLC の基本構造および表面特性と、目的の生体適合性との相関性を定量的に評価することが重要となる。DLC 表面における生体由来物質の吸着を評価することで、生体適合性に関する表面構造の指標が得られる。そこで本研究では、先行研究において、高い細胞接着性(NIH3T3 細胞)を示した窒素含有 DLC について<sup>2)</sup>、中性子反射率測定による表面構造を評価した。

本実験では、高周波プラズマ CVD 法を用いて、CH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>(混合ガス)を原料ガスとして、細胞接着促進型の窒素含有 DLC を成膜した。また、比較対象として、CH<sub>4</sub>ガスのみで成膜した DLC についても、同様に評価した。測定の結果、窒素含有を施すことで、DLC 膜表面において、中性子散乱長密度が小さい構造となった。この窒素 DLC は、NIH3T3 細胞に対し、顕著な細胞接着性を示すことが明らかとなっており、成膜中に窒素を混合することで、膜表面に密度の小さい層が形成され、細胞接着性を示すことが示唆された。これまで、DLC の細胞接着性評価では、表面特性の比較検討による定性的な議論が中心であったが、本結果によって、膜構造を直接評価することで、細胞接着性に関する定量的な指標が得られることが示唆された。

1) ISO 20523:2017

2) Y. Ohgoe *et al.*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (2012 MRS Fall Meeting) Vol. 1498, mrsf12-1498-109-30, 2013.

3) 宮田登, 宮崎司, 大越康晴, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 講演予稿集 7p-A412-5, 2017.

# 準大気圧 X 線光電子分光を用いた Rh ステップ面における NO 吸着挙動の観測 Observation of NO adsorption on Rh stepped surfaces using ambient pressure XPS

○増田志歩<sup>1</sup>、吉田真明<sup>1</sup>、伊勢川和久<sup>1</sup>、上田昂平<sup>1</sup>、白幡尚生<sup>1</sup>、  
間瀬一彦<sup>2,3</sup>、近藤寛<sup>1</sup>

1 慶大理工、2 KEK-PF、3 総研大

ロジウム(Rh)は、一酸化窒素(NO)などの窒素酸化物の還元に対し高活性であるため、排ガス浄化触媒として利用されている。この時 Rh は微粒子状で、平坦面や段差、表面欠陥など、様々な表面構造を持っている。しかし、複雑さゆえに、これらの表面構造が反応にどのような影響を与えるかは、未だ明らかになっていないことが多い。

本研究では、触媒反応の初期過程である吸着に注目し、準大気圧 X 線光電子分光(AP-XPS)を用いて、Rh 平坦面およびステップ面における NO 吸着挙動の違いを調べた。

Rh 3d、N 1s、O 1s 内殻軌道に対して同程度に表面敏感な測定にするため、X 線の入射エネルギーはそれぞれ 400、500、650 eV に設定した。その場測定は NO ガス 0.1 Torr 導入下、室温から 300°C までの温度範囲で行った。

図 1 に、清浄化した Rh(111)、(322)面に室温で NO を導入した際の O 1s XPS スペクトルを示す。Rh(111)面におけるピークの帰属は先行研究[1]をもとに行い、それぞれ化学吸着酸素(O<sub>ad</sub>; ~529.5 eV)、hollow サイト(NO<sub>hollow</sub>; ~530.8 eV)、および top サイト(NO<sub>top</sub>; ~532.7 eV) に吸着した NO の 3 種類のピークが観測された。一方、Rh(322)面では、これらの他に、~531.7 eV にピークが観測された。ステップ面に特有なことから、ステップエッジに吸着した NO(NO<sub>step</sub>)と帰属した。続いて、Rh(322)面における LEED を測定すると、 $\rho(4 \times 2)$ 周期構造持つことが分かった(図 2)。当日は、加熱した際の XPS 測定や、DFT 計算の結果を踏まえ、詳細な吸着構造について述べる。

[1] Toyoshima, R.; *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 3033–3039.

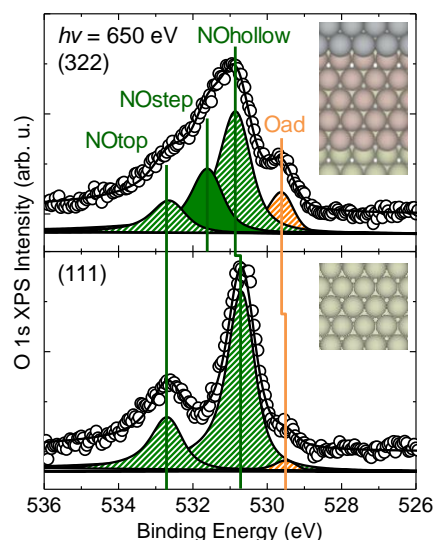


図 1: NO 導入下、室温の O 1s XPS スペクトル

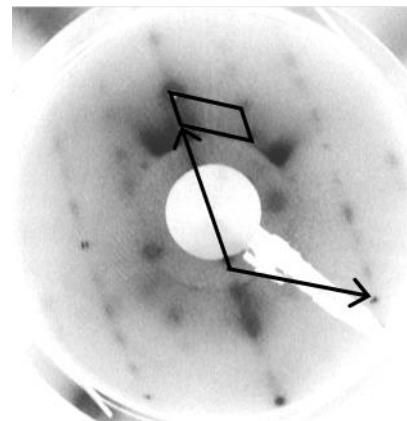


図 2: NO 導入下、室温の Rh(322)面の LEED パターン

# オペランド中性子反射率法を用いた電極/電解液界面 における被膜形成過程の解析

## *Operando* Measurement of Solid Electrolyte Interphase Formation at Working Electrode of Li-ion Battery by Time-slicing Neutron Reflectometry

川浦宏之<sup>1</sup>, 原田雅史<sup>1</sup>, 近藤康仁<sup>1</sup>, 水谷守<sup>1</sup>, 高橋直子<sup>1</sup>,  
小坂悟<sup>1</sup>, 杉山純<sup>1</sup>, 山田悟史<sup>2</sup>

1 豊田中央研究所, 2 高エネルギー加速器研究機構

Li イオン二次電池において充放電中に負極上に形成される被膜 (SEI, solid electrolyte interphase) は, 電池の安全性, 耐久性などに大きな影響を及ぼすと考えられている. これまで充電動作下 (オペランド) における電極/電解液界面の被膜厚み変化を測定し, 解析することに成功した[1]. 本研究では, 充放電サイクルにおける SEI 被膜の形成メカニズムの解明を目的として, リチウムビスオキサレートボラート (LiBOB) 添加した場合のカーボン電極と電解液との界面を中性子反射率測定で調べた.

モデル電極はSiウェハ基板にスパッタしたC/Ti積層薄膜を用い, Liを対極とし, in-situ測定用2極式セルにより実験を行った. J-PARC BL16に設置された中性子反射率計 (SOFIA) により, 走査速度0.2mV/sで自然電位 (Open Circuit Voltage, OCV) 3.2V~0.05 V vs. Li/Li<sup>+</sup>の範囲で充放電を2サイクル行い, 中性子反射率を同時測定した. 解析ソフトウェアMotofitを用いて, フィティングを行い, 膜厚, 中性子散乱長密度, 界面粗さ変化を求めた.

充放電中の中性子反射率 (Reflectivity) および移行運動量 ( $Q_z$ ) の変化を電位で整理した結果を Fig. 1 に示す.

電極/電解液界面の状態変化が明瞭に観察され, 各サイクルで充電時 1.5V~0.05V, 放電時 0.05V~2.5V の電位範囲で反射率スペクトルが変化した. 反射率スペクトルの解析から, 充電とともにカーボン膜中に Li が挿入され, 放電後には Li が脱離していることが分かった. 0.05V vs. Li/Li<sup>+</sup> 初期充電後に約 18nm の厚さを有する SEI 被膜が形成され, 0.05V 初期充電後に約 25nm まで成長した. SEI 被膜厚さは初期放電および2サイクル充放電で  $30 \pm 5$ nm で推移した.

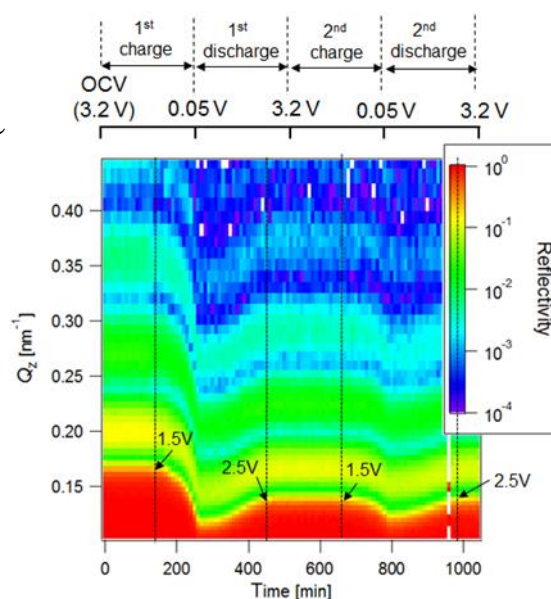


Fig. 1 NR profiles as a function of potential during charge and discharge reaction obtained by *operando* measurement.

# 軟 X 線分光法と質量分析による Ag(111)表面のエチレンのエポキシ化反応活性酸素種の研究

## Study of reactive oxygen species of ethylene epoxidation on Ag(111) by soft X-ray spectroscopy and mass spectroscopy

伊勢川和久<sup>1</sup>, 吉田真明<sup>1</sup>, 上田昂平<sup>1</sup>, 白幡尚生<sup>1</sup>, 増田志歩<sup>1</sup>, 間瀬一彦<sup>2,3</sup>, 近藤寛<sup>1</sup>

1 慶應義塾大学, 2 KEK-PF, 3 総研大

銀は工業的なエチレンのエポキシ化触媒として使われてきた。反応中の銀表面には求核酸素( $O_{nuc}$ )と求電子酸素( $O_{elec}$ )という 2 つの酸素種が存在する。求核酸素は表面酸化物でエチレンの全酸化に活性で、求電子酸素はエポキシ化反応に活性とされる[1]。しかし、長年の研究にも関わらず求電子酸素の構造には未だ定説がない[2][3][4]。我々は XPS とオージェ電子収量 NEXAFS と質量分析を組み合わせて求電子酸素の化学状態の解明を試みた。

まず、近い条件で求核酸素と求電子酸素を作り分ける条件を探索した(図 1)。室温で 0.2 Torr の酸素ガスを導入すると表面はカーボネートに覆われ、500 K まで昇温すると炭素種が脱離して求核酸素が形成された。先行研究を参考に求核酸素表面に 0.04 Torr のエチレンを導入すると求電子酸素とエチレンオキシド(EO)ガスと思われるピークが生成した。しかし、O 1s では求電子酸素とカーボネートが、C 1s では EO ガスとカーボネートがよく似た束縛エネルギーを持っていることが分かった。また、酸素とエチレンの圧力比を変えても QMS では EO の生成を確認できなかった。反応性が高いとされる重エチレン( $C_2D_4$ )を用いても同様の結果であった。

次に、各条件の表面を酸素 K 端オージェ電子収量 NEXAFS によって分析したところ、カーボネートと求電子酸素は同じエネルギーにピークを持つことがわかった。こうした結果からいわゆる求電子酸素はカーボネートであり、エポキシ化反応活性種でないという可能性が示唆された。

[1] Bukhtiyarov, V. I.; *et al. J. Catal.* **2006**, 238, 260. [2] Nakatsuji, H.; *et al. Surf. Sci.* **1997**, 387, 328. [3] Böcklein, S.; *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5518. [4] Jones, T.E.; *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 9288.

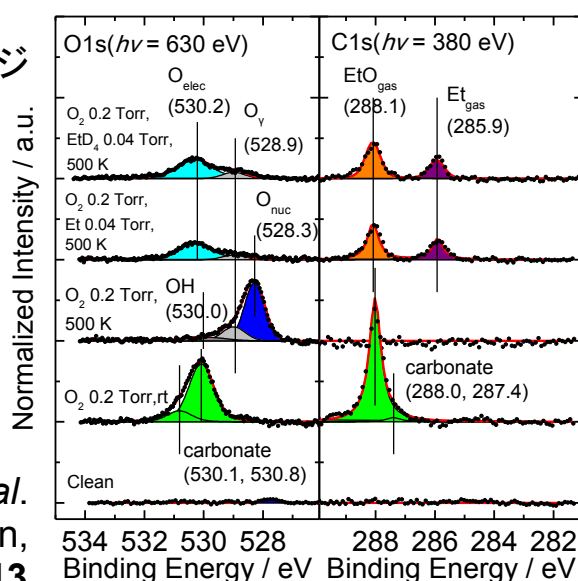


図 1. UHV と準大気圧の 4 条件における酸素と炭素の XPS.

# 有機太陽電池をモデルとしたフラーレン/フタロシアニン積層構造における光励起による過渡的電荷分離状態の検証

## Photoinduced Transient Charge-Separated States in Fullerene/Phthalocyanine Layered Structure

小澤健一<sup>1</sup>, 山本 達<sup>2</sup>, 夏井祐人<sup>3</sup>, 寺島 矢<sup>3</sup>, Marie D'angelo<sup>4</sup>,

劉 若亞<sup>2</sup>, 加藤博雄<sup>3</sup>, 松田 巖<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 東京工業大学, <sup>2</sup> 東京大学物性研究所, <sup>3</sup> 弘前大学,

<sup>4</sup> Institut des NanoScience de Paris

有機材料によって太陽光を受光し電荷キャリアを発生させて電気エネルギーを得る有機太陽電池は、軽量でフレキシブルかつ印刷技術によって製造可能だと目されていることから、盛んに研究されている。発電機構はいくつかの段階に分けられるが、光吸収によるエキシトン形成から、エキシトンの拡散、ドナー/アクセプター接合界面での電荷移動と電荷移動エキシトンの形成までは、サブナノ秒で完結する非常に速いプロセスである。こういった早いプロセスは、レーザーポンプ・レーザープローブ分光法などで詳細に研究されている[1]。一方、いったん電荷分離が起こると、これが再結合するプロセスはナノ秒オーダーと比較的遅いが[2]、電荷分離後のキャリアの挙動については不明な点はまだ多い。我々の研究は、この遅いプロセスを明らかにすることが目的である。

実験では、有機太陽電池を模した C<sub>60</sub> と金属フタロシアニン(銅フタロシアニンとチタニルフタロシアニン)を TiO<sub>2</sub>(110)基板上に1原子層ずつ積層させた試料を作成し、光電子分光法により C<sub>60</sub>/フタロシアニン界面, C<sub>60</sub>/TiO<sub>2</sub>(110)界面のエネルギー準位接続を検証した。TiO<sub>2</sub> 基板表面の価電子バンドの上端とそれぞれの分子の HOMO 準位の上端のエネルギー位置、および TiO<sub>2</sub> のバンドギャップと分子の HOMO-LUMO ギャップの大きさから、フタロシアニンは電荷ドナー、C<sub>60</sub> はアクセプターとなり、さらに TiO<sub>2</sub> は C<sub>60</sub> に対してもアクセプターとなる準位接続をしていることを確認した。このような試料で 400 nm と 800 nm の紫外光レーザーパルス照射して励起状態を作ると、C<sub>60</sub> とフタロシアニンともに過渡的にカチオンになること(C 1s 内殻準位のピークシフトから判定)、持続時間が 50–80 ns と数 μs 以上の少なくとも二種類のカチオン状態があることが明らかとなった。長寿命のカチオンがあるということは、いったん電荷分離が起こると再結合によるキャリア損失が起こりにくいことを示しており、これは太陽電池として機能するための必須要件の一つである。

[1] A.E. Jailaubekov et al., Nat. Mater. **12**, 66 (2013).

[2] T. Arion et al., Appl. Phys. Lett. **106**, 121602 (2015)

# 準大気圧条件における Rh(111)表面上の NO 還元反応の オペランド観察と速度論的解析

## Operando observation and kinetic analysis of NO reduction on Rh(111) under NAP condition

○上田昂平<sup>1</sup>、吉田真明<sup>1</sup>、伊勢川和久<sup>1</sup>、白幡尚生<sup>1</sup>、増田志歩<sup>1</sup>、  
間瀬一彦<sup>2,3</sup>、近藤寛<sup>1</sup>

1 慶大理工、2 KEK-PF、3 総研大

### 【緒言】

自動車などの排ガス中には一酸化窒素(NO)などの有害な物質が含まれているため、白金族金属触媒によって無害化している。中でもロジウム(Rh)はNOの浄化に高い活性を示すことが知られている。触媒反応を理解する上で、動作中の触媒のオペランド観察は非常に有効であるが、Rh上のNO還元反応においてその報告例は少ないため、反応の詳細は明らかではない。

そこで本研究では、Rh(111)単結晶モデル触媒上におけるCOによるNO還元反応について、準大気圧下(NAP)におけるX線光電子分光(XPS)と質量分析(MS)のオペランド観察を行い、N<sub>2</sub>およびN<sub>2</sub>O生成について考察を行った。

### 【結果と考察】

NAP-XPSとMSの結果より、活性前のRh表面はNOおよびCOによって覆われているが、温度を上げるとNOの解離がきっかけとなり触媒反応が起こることが明らかになった。

続いて、速度論解析を行った。XPSのピーク面積から求めたNの被覆率と既報の活性化エネルギーおよび前指数因子を用いて計算したN+N反応によるN<sub>2</sub>生成とMSで観測されたN<sub>2</sub>を比較したところ、N+N反応から生成したN<sub>2</sub>のみではMSのN<sub>2</sub>を再現することはできなかった。そこでN+Nに加え、N+NOによるN<sub>2</sub>生成を考慮した。高温領域ではNOが検出できず、被覆率を求めることができない。そこで温度に依らずN+NO反応からN<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>Oは一定の比率で生成すると仮定し、N<sub>2</sub>OのMS強度を定数倍したものをN+NO反応によって生成したN<sub>2</sub>とした。図1にN<sub>2</sub>のMS強度(実験値)と計算値、およびそれぞれの反応による内訳を示している。また、それぞれの反応による寄与率は、低温ではN+NO反応が大きいですが、温度が上がるにつれ逆転し、N+N反応が優勢になることがわかった。

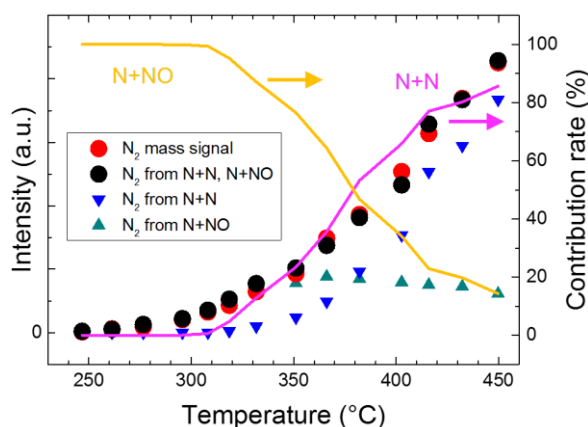


図1. N<sub>2</sub>のMS強度とそれぞれの反応によるN<sub>2</sub>生成の再現および寄与率

# 深紫外顕微ラマン散乱分光法を用いた単結晶ダイヤモンドへの 集束イオンビーム照射誘起変質層観察

## Investigation by using deep ultra violet Raman spectroscopy of the subsurface damage induced by FIB irradiation on single crystal diamond cutting tool

梅本好日古<sup>1</sup> 近野佑太<sup>2</sup> 陳宇<sup>2</sup> 神津知己<sup>2</sup> 山口誠<sup>2</sup> 川堰宣隆<sup>3</sup> 森田昇<sup>4</sup>  
西村一仁<sup>5</sup>

秋田大学<sup>1</sup> 秋田大学大学院<sup>2</sup> 富山工技センター<sup>3</sup> 千葉大学大学院<sup>4</sup>  
工学院大学大学院<sup>5</sup>

単結晶ダイヤモンド工具において、加工精度向上のための集束イオンビーム (FIB) パターニング時に生じる加工変質層が、転写性や表面形状に悪影響を与えること (1),(2),(3)が知られている。加工変質層は深紫外光照射により消失・構造変化すること (4), Ar 雰囲気下において加工変質層の消失が抑制されること、また、深紫外光の照射パワーが弱い条件ではグラファイトの観測が報告されている (5)。

本研究では、FIB ドーズ量を変化させた試料に対して、加工変質層に深紫外光照射した際のグラファイトのピークの振る舞いを観察した。

ドーズ量 100 mC/cm<sup>2</sup>の試料のスペクトルの経時変化を図 1 に示す。測定回数が増加するにつれ、1600 cm<sup>-1</sup>付近にあるグラファイトの G ピーク強度および 1400 cm<sup>-1</sup>付近にあるグラファイトの D ピーク強度が増加していくことがわかる。1600 cm<sup>-1</sup>付近にある G ピークの変化に着目した結果を図 2 に示す。ドーズ量が大きいくほど最終的な G ピークの強度が大きく、強度の変化が速いことがわかる。

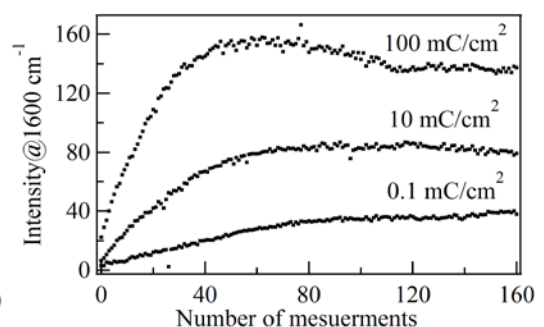
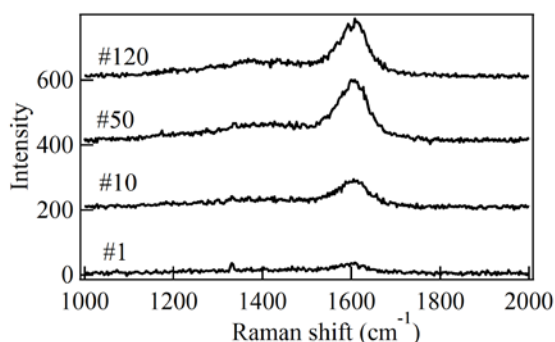


図 1. 深紫外ラマンスペクトル 図 2. グラファイトのピーク強度変化

- [1] N. Kawasegi et al.: Prec. Eng. 38 (2014) 174.
- [2] N. Kawasegi et al.: Diam. Relate. Mater., 49 (2014) 14.
- [3] 笹岡ほか: 砥粒加工学会誌, 56, 1 (2012) 40.
- [4] 山口ほか: 精密工学会秋季大会講演論文集, I64 (2015) pp. 549-550.
- [5] 近野ほか: 精密工学会春季大会講演論文集, D83 (2016) pp. 297-298.

# K 蒸着による VO<sub>2</sub> 薄膜の金属-絶縁体転移制御

## Control of the Metal-Insulator Transition in VO<sub>2</sub> Thin Films by K Deposition

志賀大亮<sup>1,2</sup>, 簗原誠人<sup>2</sup>, 北村未歩<sup>2</sup>, 湯川龍<sup>2</sup>, 三橋太一<sup>1,2</sup>,  
堀場弘司<sup>2</sup>, 組頭広志<sup>1,2</sup>

1 東北大学大学院理学研究科, 2 KEK-放射光科学研究施設

【はじめに】強相関遷移金属酸化物である二酸化バナジウム (VO<sub>2</sub>) は室温付近で構造相転移を伴った金属-絶縁体転移 (MIT) を示すことが知られている。近年、電気二重層トランジスタ (EDLT) 構造を用いたキャリア注入により、VO<sub>2</sub> の MIT が制御可能であることが報告された。しかしながら、その MIT 変調メカニズムについては未だ議論が続いている[1,2]。これを解明するためには、キャリア誘起 MIT に伴う電子状態の変化を光電子分光 (PES) により直接観測することが必要不可欠である。しかしながら、EDLT 構造では試料表面がイオン液体等で覆われているため、表面敏感な PES では、電荷が蓄積している領域の電子状態を観測することが困難であった。そこで本研究では、VO<sub>2</sub> 薄膜表面にポタシウム (K) 原子を吸着することで[3]、EDLT と同様の表面キャリア注入を実現し、キャリア誘起 MIT に伴う電子状態変化を *in situ* 軟 X 線 PES により直接観測することを試みた。

【実験方法】実験は KEK-PF BL-2A MUSASHI に設置された「*in situ* PES + Laser MBE 複合装置」を用いて行った。VO<sub>2</sub> 薄膜を Nb:TiO<sub>2</sub> (001) 基板上に作製し、*in situ* で PES 測定を行った後、試料準備槽で K を蒸着して再び測定を行った。一連の実験は試料表面を一度も大気にさらすことなく行った。

【結果と考察】図 1 に、250 K で測定した VO<sub>2</sub> 薄膜 (MIT 温度:  $T_{MI} \sim 295$  K) における K 蒸着前後の価電子帯 PES スペクトルを示す。K 蒸着前のスペクトルでは、VO<sub>2</sub> 薄膜の絶縁体状態を反映して、フェルミ準位 ( $E_F$ ) 上にエネルギーギャップが形成されている。この薄膜表面に K 原子を蒸着すると、 $E_F$  上に明瞭なフェルミ端が出現した。この結果は、K 蒸着による表面キャリア注入により、絶縁体相 VO<sub>2</sub> 薄膜の金属化に成功したことを示している。

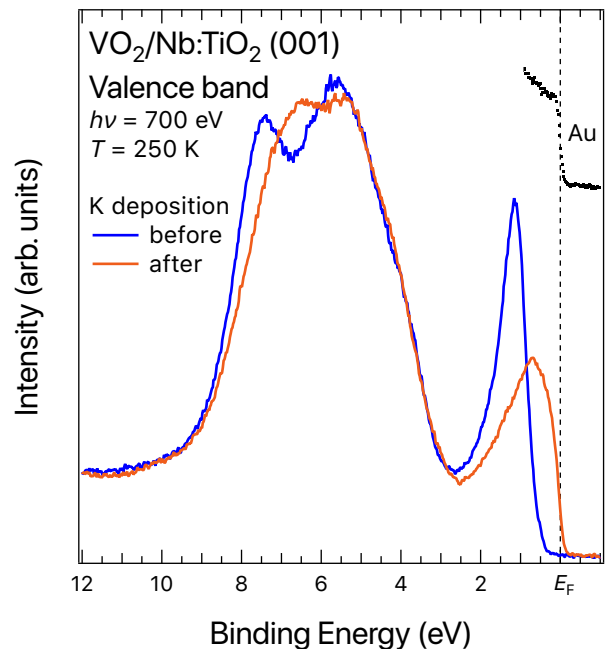


図 1: 250 K で測定した VO<sub>2</sub>/Nb:TiO<sub>2</sub> (001) 薄膜における K 蒸着前後の価電子帯スペクトル

### 【参考文献】

- [1] M. Nakano *et al.*, Nature **487**, 459 (2012). [2] J. Jeong *et al.*, Science **339**, 1402 (2013).  
[3] Y. K. Kim *et al.*, Nat. Phys. **12**, 37 (2016).



## HfSi<sub>2</sub>/Si(110)の表面界面を選別した 局所価電子状態の Hf 蒸着量依存性

### Hafnium Deposition-Value Dependency of Local Valence Electronic State Selected at Surface/Interface of HfSi<sub>2</sub>/Si(110)

垣内拓大<sup>1</sup>、小山大輔<sup>1</sup>、間瀬一彦<sup>2,3</sup>

1 愛媛大学理学部、2 KEK-PF、3 総研大

金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ(MOS-FET)の開発では、「18ヶ月で電力効率が2倍程度になる」という Koomey の法則を新しい開発指針とし、2次元型から3次元型構造へと移行した素子の高集積化、高速化が進められている。本研究では、表面に原子スケールで凹凸構造を持つ Si(110)-16×2 清浄表面上に、高誘電率材料として注目を集めるハフニウム(Hf)のシリサイド(HfSi<sub>2</sub>)を作製したときの表面界面を選別した局所価電子状態を観測し、その Hf 蒸着量依存について考察を行った。

我々は、超高真空中で Si(110)-16×2 清浄表面上に約2、6、および8原子層(1原子層 ≈ 2.4 Å)の Hf を蒸着した後、800°Cでアニール処理を行った。Si 2*p* および Hf 4*f* 光電子スペクトルを測定した結果、これらの試料の表面界面化学状態は HfSi<sub>2</sub>/Si(110)であることが分かった。また、低速電子回折(LEED)像の観測によると、いずれも不鮮明ではあるが Si(110)基板の 16×2 構造が観測されたことから HfSi<sub>2</sub> は表面で島を形成していることが示唆された。そこで、これらの試料全てについて表面 HfSi<sub>2</sub> 成分を選別した Si-L<sub>23</sub> VV オージェ電子-Si-2*p* 光電子コインシデンススペクトル ( Si-L<sub>23</sub> VV-Si-2*p* APECS) の測定を行った(図)。特定原子の価電子帯から放出された Si L<sub>23</sub> VV オージェ電子スペクトルはその原子近傍の局所価電子状態を反映している。いずれの HfSi<sub>2</sub> 成分から得られた Si-L<sub>23</sub> VV-Si-2*p* APECS もほとんど同じスペクトル構造を示しており、Hf の蒸着量に依存した HfSi<sub>2</sub> の局所価電子帯の変化はないことを示唆している。

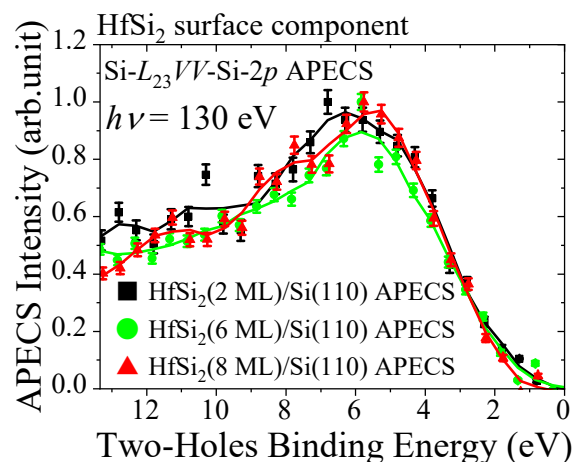


図. Hf の異なる蒸着量(～2、6、および8 ML)から作製した HfSi<sub>2</sub>/Si(110)の表面 HfSi<sub>2</sub> 成分から得られた Si-L<sub>23</sub> VV-Si-2*p* APECS。

## 偏極中性子反射強度の磁場依存性による Exchange Bias の 評価と磁化測定による検証

### Estimation of exchange bias by the magnetic field dependence of polarized neutron reflective intensity and verification by magnetization measurement

宮田 登<sup>1,2</sup>、花島隆泰<sup>1,2</sup>、原 嘉昭<sup>3</sup>、井波暢人<sup>4</sup>、小野寛太<sup>2</sup>、K. O' Grady<sup>5</sup>  
1 CROSS、2 KEK-物構研、3 茨城高専、4 名古屋大学、5 Univ. of York

偏極中性子反射率は磁性薄膜の磁化の深さ方向分布を評価できる手法として非常に強力であるが、測定できる施設が限定されることやビームタイムの制約などがある。一方 VSM や SQUID による磁化測定は試料全体の磁化の測定となるが、機器自体は研究室規模で設置可能であり比較的容易に測定できることから、上記の機器と偏極中性子反射率を相補的、相乗的に利用することは大変有力である。

この場合、試料環境の違いや移送時の酸化などにより試料や内部の磁気構造が影響を受けていないかを検証することが望ましい。偏極中性子反射率測定では通常磁場を固定、もしくは階段状に変化させて測定を行うが、限られたビームタイムを有効に活用するためにも VSM や SQUID による磁化測定と同様に磁場を連続的に変化させ、これらと同等な磁化に関する情報であることを確認できることが望ましい。本研究では、Exchange Bias 現象を示す試料について偏極中性子反射強度の磁場依存性の測定を行い、その結果について VSM と比較検証した結果を紹介する。

試料は Si 基板上に Cu seed 層(5nm)を積層し、その上に IrMn(6nm)、FeCo(2nm)、Ta(3nm)の順で積層したものである。この試料は室温では Exchange Bias 現象を示さないが、York Protocol<sup>1)</sup>と呼ばれる初期化プロセスを経て低温(4K)で偏極中性子反射強度の磁場依存性を測定すると、従来の IrMn/FeCo 系と比べて大きな Exchange Bias(≒3kOe)の存在が示唆された。本現象を同様の York Protocol による初期化プロセスを経て VSM により磁化測定を行ったところ、偏極中性子反射強度の磁場依存性の結果を説明する大きな Exchange Bias の存在が確認できた。

1) K. O' Grady, et al., JMMM 322 (2010) 883-899

# 背面入射中性子反射率測定による厚膜の構造評価

## Characterization of the structure of thick films by the back-incidence neutron reflectivity measurement

宮田 登<sup>1</sup>、宮崎 司<sup>1</sup>

1 CROSS

中性子反射率法は軽元素に敏感であり、透過性が高く、また、磁気に対しても敏感であるという性質によりソフトマターの構造評価や固液界面の測定、加えて磁性膜の評価など広範囲に用いられている。通常は数 nm~100nm 程度の薄膜の構造評価を対象としているが、それより厚い膜(100nm~数  $\mu\text{m}$ )の場合、全反射臨界運動量遷移( $q_c$ )以上で起こる厚い膜の構造を反映した Kiessig フリンジは干渉の次数の大きなものになり観察できないので、厚い膜の構造を評価することは困難であった。

通常の正面入射では  $q_c$  は大気(真空)と膜物質との屈折率により決まる。一方で中性子の特徴である透過性の強さを利用した基板からの入射(背面入射)では、基板の散乱長密度はほとんどの場合大気より大きくなるので基板と膜物質の屈折率は大気とのそれより小さくなり、 $q_c$  も小さくなる。その結果全反射が起こる領域が狭くなることで低  $q$  領域に次数の小さな Kiessig フリンジが現れるようになり、厚い膜の構造評価が可能になると考えられる。

上記の効果の検証を目的として、RF スパッタ装置で SiC 基板上に Au/Cu2 層膜試料を作製し、実際に背面入射により中性子反射率の測定を行った。膜厚の設計値は Au で 800nm、Cu で 15nm とした。中性子反射率の測定は J-PARC MLF, BL17 偏極中性子反射率計「写楽」でおこなった(非偏極測定モード)。正面入射では厚い膜の構造を反映する Kiessig フリンジはほとんど見えなかったが、背面入射では全反射領域が小さくなり、Kiessig フリンジが明確に表れた。これらを box モデルにより解析すると Au 及び Cu の膜厚は設計値を反映する結果となった<sup>1)</sup>。さらに Si 基板上に Au をメッキした試料についても同様に背面入射により反射率を測定することで、800nm 程度の膜厚であることがわかった。これらのことから背面反射中性子反射率法を用いることで深く埋もれた界面に加え、十分厚い膜の構造も評価できることを示した。

1) N. Miyata and T. Miyazaki, Physica B in press.

# 電界印加での EMIM TFSI の原子構造および電子状態の XAFS その場測定

## In-situ XAFS study of atomic and electronic structure in the ionic liquid EMIM TFSI under electric field

圓谷 志郎<sup>1</sup>, 本田 充紀<sup>2</sup>, Felix N. Tomilin<sup>3</sup>, 李 松田<sup>1</sup>, 檜本 洋<sup>1</sup>,  
Pavel V. Avramov<sup>3,4</sup>, 境 誠司<sup>1</sup>

<sup>1</sup>量子機構, <sup>2</sup>原子力機構, <sup>3</sup>シベリア連邦大学, <sup>4</sup>慶北大学

### 【緒言】

イオン液体は、イオン電導性、難揮発性、難燃性などの興味深い性質を示すことから、電解液や溶媒としての応用が期待されている。本研究では、電界印加下のイオン液体の原子構造および電子状態を明らかにするため XAFS を用いてその場測定を行った。

### 【実験】

下部電極とメッシュ状の上部電極の間に 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフロオロメタンスルホニル)イミド(EMIM TFSI)を 1 $\mu$ L 滴下し、電界印加の S K-edge XAFS スペクトルを PF-BL27A において蛍光収量法により測定した[1,2]。

### 【結果と考察】

図に EMIM TFSI の S K-edge NEXAFS スペクトルを示す。電界印加により 2480 eV 付近のピーク強度が増大した。同ピークは主に N 2p, O 2p と S 3p との原子軌道から成るため、電界により S=O および S-N の電子状態が変調されることが分かった。さらに、同変化は印加電界の増加に伴い増大し、その後飽和することが分かった。EXAFS 解析から、S=O および S-N に帰属されるピーク強度に変化がみられることから、電界印加と電子状態・原子構造の相関性について議論する。

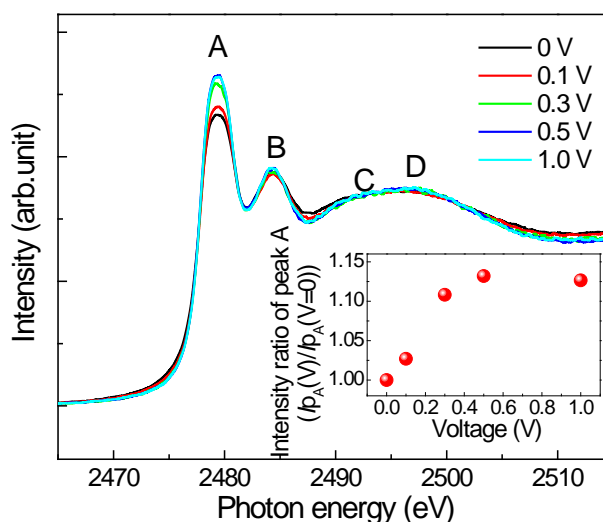


図. 0 V (黒), 0.1 V (赤), 0.3 V (緑), 0.5 V (青), 1.0 V (薄青) 印加下で測定した EMIM TFSI の S K-edge NEXAFS スペクトル。

[1] M. Honda, et. al., Rev. Sci. Instrum. (2015) 86, 35103.

[2] M. Honda, et. al., J. Phys. Chem. C (2016) 120, 5534.

# 蛍光収量深さ分解 XAFS 法による外場中界面分析

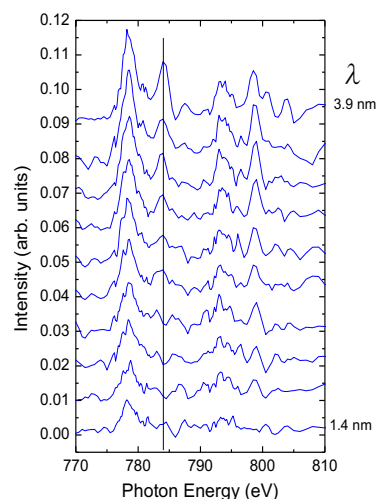
## Fluorescence-yield depth-resolved XAFS analysis of interface state under external field

酒巻 真粧子、雨宮 健太・KEK-放射光

一般に磁性体の磁化は磁場によって制御されるが、電流や電界によっても制御できる場合がある。特に電界を用いた技術は、低消費電力型の素子開発への応用から注目を集めている。筆者らは強誘電体を用いた強磁性体の制御に着目し、特に界面状態を調べることで、電界印加による磁気特性変化の機構を理解することを目的としている。典型的な強誘電体である BaTiO<sub>3</sub> と Fe 薄膜の接合を用いて、BaTiO<sub>3</sub> の分極反転に伴う Fe の磁性変化の X 線磁気円二色性(XMCD)による観察を行った結果、界面に存在する数原子層程度の Fe 酸化物層が Fe の電界効果に大きく影響していることがわかってきた[1]。そこで、従来の深さ分解法[2]を応用した蛍光収量型深さ分解 XAFS 測定システムを開発し、電界中における界面状態の観察を行った。これまでに nm の深さ分解能の実現に成功した[3]が、厚い被膜層に覆われた試料の場合、被膜層からの余分なシグナルがバックグラウンドとして大きく寄与するという問題があった。そこで本システムに蛍光選別機能を付加することで、S/B 比の大幅な向上を目指した。本手法を FeCo 薄膜に適用すれば、界面状態の精密観察によって、外場による磁気変調メカニズムの解明が期待できる。

XAFS 実験は PF-BL-16A において行った。

BaTiO<sub>3</sub> (001)基板上に異なる組成の FeCo 薄膜 (Fe:Co=9:2、厚さ 2.2 nm)を作製し、その後 Au 被膜層を蒸着した。図に FeCo/BaTiO<sub>3</sub> の Co L 端 XAFS スペクトルの検出深度( $\lambda$ )依存性を示す。小さい  $\lambda$  のものほど表面付近からのシグナルをより多く含む。784 eV(棒線)及び 800 eV 付近のピークは基板由来の Ba M<sub>4,5</sub> 端に対応し、 $\lambda$  が小さくなるに従って強度が弱くなっていく傾向が見られた。その結果、本システムは電子収量型に匹敵する良好な表面感度を示し、電子収量型に比べておよそ 70 倍の S/B 比を示すことがわかった。当日は Fe の XAFS スペクトルと併せ、電界中における界面状態の変化について考察する。



図： FeCo/BaTiO<sub>3</sub> の Co L 端蛍光収量型 XAFS スペクトルの  $\lambda$  依存性。

- [1] M. Sakamaki and K. Amemiya, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **13** 465 (2015).
- [2] K. Amemiya *et al.*, Appl. Phys. Lett., **84** 936 (2004).
- [3] M. Sakamaki and K. Amemiya, Rev. Sci. Instr., **88** 083901 (2017).

# 分子接合層による有機分子配向制御 Control of Molecular Orientation by Molecular Adhesion Layer

奥平幸司<sup>1</sup>、本谷圭佑<sup>2</sup>、浦邊祐<sup>3</sup>

1 千葉大院融合理工学府、2 千葉大工、3 千葉大院融合科学

次世代の半導体デバイスとして期待されている有機薄膜トランジスタ(OTFT)の実用化には、さらなる高移動度の達成が必要である。電荷移動度向上のためには、有機半導体分子間の電荷移動、および電極からの電荷の注入効率の向上が重要である。用いる有機半導体が $\pi$ 共役系をもつ場合、 $\pi$ 軌道のスタック方向が電荷移動と深く関連しているため、分子配向の制御が高移動度の達成には重要である。本研究では、基板材料である SiO<sub>2</sub> や電極に用いる金属など異種の物質と化学結合を形成することできるトリアジン系分子接合材(a-TES)に着目した。SiO<sub>2</sub> や金属(銅)上に a-TES 膜を挿入することにより、この上に作製した DNTT などの有機半導体薄膜の電子状態および分子配向がどのような影響を受けるか、軟X線吸収分光法(NEXAFS)を用いて評価した。Figure1 に DNTT(1.5nm)/a-TES/酸化銅の S K-edge NEXAFS を示す。hv=2473 eV に現れる First Peak(DFT 計算より S1s $\rightarrow$  $\sigma^*$ (DNTT 分子の長軸方向に主に遷移モーメントを持つ)への遷移と帰属)は入射角( $\alpha$ )が大きくなるにつれ強くなっている。このピークの面積強度と 1s $\rightarrow$  $\sigma^*$ の遷移強度の入射角依存性を示す計算式と比較した(Fig.2)。ここで分子の回転角 $\phi_m$  は、DNTT 分子が長軸を立てて配向場合 90° とし、 $\beta$ は分子面の傾き角である。a-TES 層無しでは  $\phi_m = 70^\circ$  で  $\beta = 70\sim 80^\circ$  であるのに対し、a-TES 層挿入により  $\phi_m = 90^\circ$ 、 $\beta = 60^\circ$ と変化していることが分かった。このことは a-TES 層を導入することで、DNTT 分子の傾き角が減少し、基板からの電荷注入に関係すると考えられる基板金属と DNTT の  $\pi$ 軌道との相互作用が変化していることを示唆している。

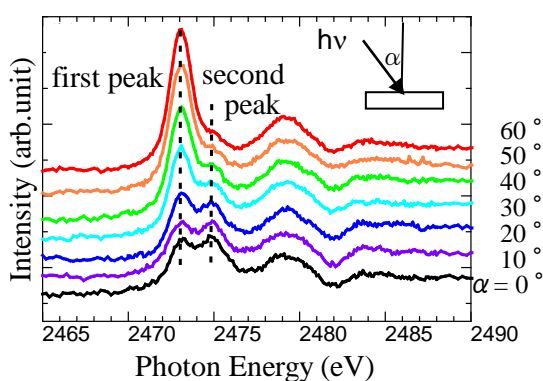


Fig1. DNTT(1.5 nm)/a-TES/酸化銅 S K-edge NEXAFS

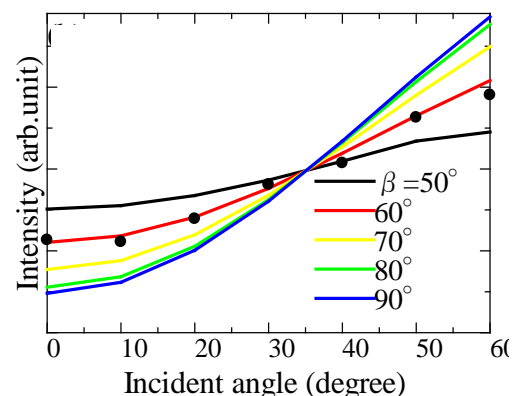


Fig.2 DNTT(1.5nm)/a-TES/酸化銅の First Peak の面積強度(●)と遷移強度式(—)の比較

# K 吸着による Anatase TiO<sub>2</sub> (001)表面の2次元電子状態制御

## Control of two-dimensional electronic states at anatase TiO<sub>2</sub> (001) surface by K adsorption

湯川龍<sup>1</sup>、簗原誠人<sup>1</sup>、志賀大亮<sup>1,2</sup>、北村未歩<sup>1</sup>、三橋太一<sup>1,2</sup>、  
小林正起<sup>1</sup>、堀場弘司<sup>1</sup>、組頭広志<sup>1,2</sup>

1 KEK-PF、2 東北大院理

近年、アナターゼ型酸化チタン(a-TiO<sub>2</sub>)の表面において光照射による酸素欠陥に起因した2次元電子状態が形成されることが報告され[1]、新たな量子物性探索の場として注目が集まっている。しかしながら、この光照射によるa-TiO<sub>2</sub>表面の金属状態においては、実験によって次元性の異なる振る舞いが報告されており[1,2]、電子状態の制御が難しいという問題がある。そのため、今回我々は、表面への電子ドーピング手法として、a-TiO<sub>2</sub>表面へのポタシウム(K)吸着を試みた[3]。K吸着によりa-TiO<sub>2</sub>(001)表面に、よく定義された電子ドーピングを行い、表面に誘起された2次元電子状態を角度分解光電子分光(ARPES)により明らかにしたので報告する。

図1(a)にK吸着前後のa-TiO<sub>2</sub>表面のARPES結果を示す。K吸着によりFermi波数が増大することから、K吸着によりa-TiO<sub>2</sub>表面へ電子がドーピングされることが確認された。また、この金属状態では明確な量子化準位の形成が見て取れる。これらのことから、K吸着により2次元的な金属状態が形成され、その2次元キャリア密度( $n_{2D}$ )を制御可能であることが分かった[図1(b)]。

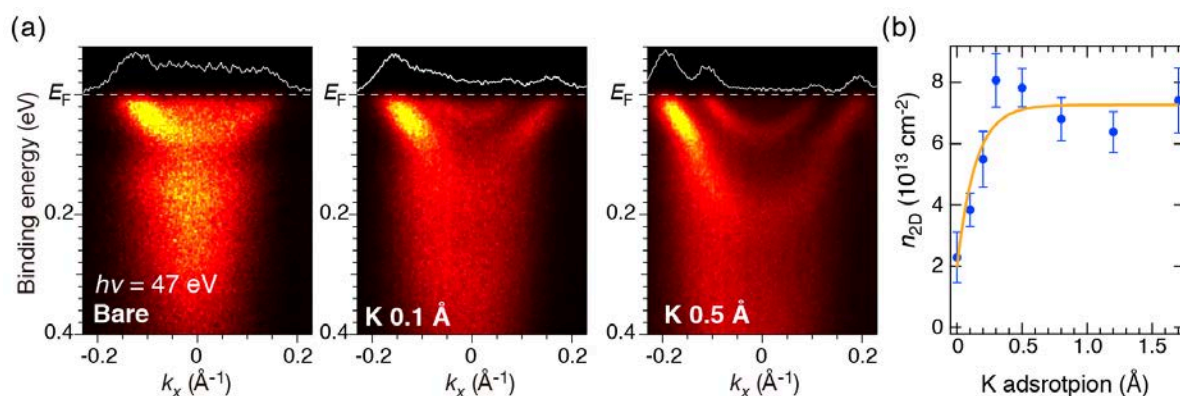


図1 (a) K吸着におけるa-TiO<sub>2</sub>(001)表面のARPESイメージと(b)2次元キャリア密度の変化。

[1] S. Moser *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 196403 (2013).

[2] T. C. Rödel *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 041106(R) (2015).

[3] Y. K. Kim *et al.*, Science **345**, 187 (2014).