

Poster presentation | 6 Thin Films and Surfaces : 6.5 Surface Physics, Vacuum

📅 Tue. Sep 17, 2024 1:30 PM - 3:30 PM JST | Tue. Sep 17, 2024 4:30 AM - 6:30 AM UTC 🏛️ P02
(Exhibition Hall A)

[17p-P02-1~9] 6.5 Surface Physics, Vacuum

[17p-P02-1]

Initial Thermal Oxidation of Graphene Layers Formed by Annealing SiC(0001) Substrates in Vacuum

○Ryoya Katayama¹, Yoshiharu Enta¹ (1.Hirosaki Univ.)

[17p-P02-2]

Characterization of electronic states and transport properties of the interface of organic molecule and graphene

○Ryota Fujita¹, Akihiro Nagato¹, Rikuto Ishikawa¹, Yoshihiro Shimazu¹, Kenichi Ozawa^{2,3}, Kazuhiko Mase^{2,3}, Daisuke Chiba⁴, Yasutaka Tsuda⁴, Akitaka Yoshigoe⁴, Shinya Ohno¹ (1.Yokohama Nat'l Univ., 2.KEK, 3.SOKENDAI, 4.JAEA)

[17p-P02-3]

Time Series Analysis of Intensities of Bright Spots in FIM Images

○Takumi Seko¹, Tatsuo Iwata¹, Shigekazu Nagai¹ (1.Grad. Sch. of Eng., Mie Univ.)

[17p-P02-4]

Relation between electronic states and transport properties of CNT composite papers

○Ituki Imahori¹, Kentaro Nagao¹, Akihiro Nagato¹, Yohei Fujita¹, Keisuke Yosida¹, Tomone Sasaki¹, Kaito Kajiyama¹, Itsuki Sakaida¹, Takahide Oya^{1,2}, Kenichi Ozawa^{3,4}, Kazuhiko Mase^{3,4}, Shinya Ohno¹ (1.Yokohama Nat'l Univ., 2.IMS-YNU, 3.KEK, 4.SOKENDAI)

[17p-P02-5]

Spatial and size distributions of vapor-deposited gold particles on the surface of thin films of blends of thermoplastic elastomers and a homopolymer

○Erina Kono¹, Haruka Suzuki¹, Satoshi Irie¹, Takashi Sasaki¹ (1.Univ. Fukui, Eng.)

[17p-P02-6]

Improvement of low-temperature precipitation of graphene on SiO₂/Si substrate using nanodiamond○(M2)Shiena Kawahara¹ (1.Meijo Univ.)

[17p-P02-7]

Nitriding of Metal Thin Film under N₂+H₂ Mixed Gas Atmosphere○Yudai Takeshita¹, Ryouta Gemma^{1,2} (1.Tokai Univ., 2.Micro/Nano Technology Center, Tokai Univ)

[17p-P02-8]

Surface Structural Change of Crystalline GST During Amorphization

○Shota Awaduhara^{1,2}, Isamu Arai^{1,2}, Joe Sakai³, Masashi Kuwahara², Aiko Narasaki², Satoshi Katano¹ (1.Toyo Univ., 2.AIST, 3.Toshima Manufacturing co.)

◆ English Presentation

[17p-P02-9]

Development of sulphonated graphene oxide and sulphonated PVDF membranes for fuel cells

○(D)Gagan Kumar Bhatt¹, Chellamuthu Jegannathan¹, Masanori Hara¹, Masamichi Yoshimura¹
(1.Toyota Tech. Inst.)

SiC(0001)基板真空加熱グラフェン表面の初期熱酸化過程

Initial Thermal Oxidation of Graphene Layers Formed by Annealing SiC(0001) Substrates in Vacuum

弘大院理工 ◯片山遼耶、遠田義晴

Hirosaki Univ. ◯Ryoya Katayama, Yoshiharu Enta

E-mail: h23ms104@hirosaki-u.ac.jp

はじめに SiO₂/SiC 界面の高品質化を進める上で、SiC 表面の初期酸化過程を理解することは重要である。デバイスに主に使われている SiC(0001)Si 面は、表面処理により様々な表面再配列構造を示すことが知られている。本研究では、真空加熱により形成される炭素層表面を初期表面として、熱酸化過程を X 線光電子分光(XPS)による内殻準位スペクトルにより調べた。SiC 熱酸化による良質な SiO₂ 膜形成にはバルク炭素原子の完全な脱離が必要であり、グラフェン層を含む炭素層表面がどのように分解脱離し酸化が進行するかを明らかにすることは、その後の酸化によるバルク炭素原子の脱離反応の理解につながると考えられる。

実験方法 用いた SiC 基板は化学研磨処理した 4H-SiC(0001)Si 面である。真空加熱により、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 、 $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 、およびグラフェン層表面を作製し、各表面で酸素ガスにより熱酸化させた。XPS により熱酸化中にリアルタイムで Si 2p, C 1s, O 1s 各内殻準位を測定、酸化前後室温でも測定した。XPS 励起源は単色化された AlK α 線(1486.6 eV)で、全エネルギー分解能は約 0.4 eV である。

実験結果 図 1 に、 $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 表面を 950°C で熱酸化させたときの、C 1s 内殻準位スペクトルの時間変化を、また図 2 に酸化 180 分前後での室温で測定した各スペクトルを示す。酸化前の $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 表面は、いわゆる C バッファー層が形成されている。Si 2p スペクトルには、104 eV 付近に酸化膜の成分が見られ、酸化温度が 900°C より 950°C のほうが大きい。C 1s スペクトルでは、 $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ 表面にピーク分離結果を示しているが、285 ~ 286 eV の 2 つの成分がバッファー層による成分である。酸化にともない、900°C 酸化後ではわずかにバッファー層成分が見られるが、950°C 酸化後では完全に消失しており、Si 2p の酸化成分の増大と一致している。

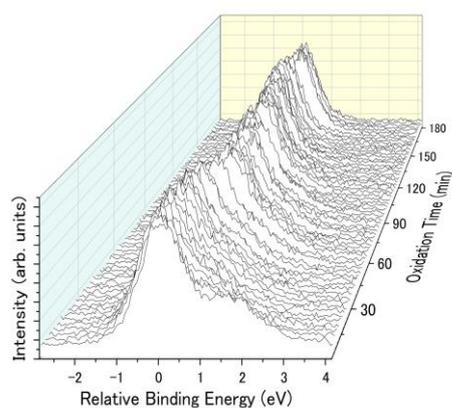


Fig. 1 Time evolutions of C 1s core-level spectra during thermal oxidation at 950°C.

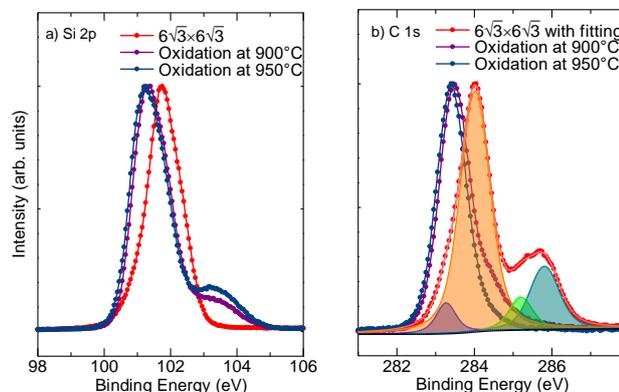


Fig. 2 (a) Si 2p and (b) C 1s core-level spectra before ($6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$) and after oxidation. The fitting result for C 1s of $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ surface is also depicted.

有機分子グラフェン界面の電子状態および伝導特性評価

Characterization of electronic states and transport properties of the interface of organic molecule and graphene

横国大院理工¹, 高エネ研², 総研大³, 原子力機構⁴ ○藤田 凌太¹, 長門 諒浩¹, 石川 陸斗¹, 島津 佳弘¹, 小澤 健一^{2,3}, 間瀬 一彦^{2,3}, 千葉 大輔⁴, 津田 泰孝⁴, 吉越 章隆⁴, 大野 真也¹

Yokohama Nat'l Univ.¹, KEK², SOKENDAI³, JAEA⁴ ○Ryota Fujita¹, Akihiro Nagato¹,

Rikuto Ishikawa¹, Yoshihiro Shimazu¹, Kenichi Ozawa^{2,3}, Kazuhiko Mase^{2,3},

Daisuke Chiba⁴, Yasutaka Tsuda⁴, Akitaka Yoshigoe⁴, Shinya Ohno¹

E-mail: fujita-ryota-mk@ynu.jp

化学気相成長法(CVD)で作製されたグラフェンは現在広く用いられる素材である。しかしこの手法で得られるのは多結晶グラフェンであり、ドメイン境界において炭素原子が5員環、7員環を形成してしまう[1]。ドメイン境界と伝導特性との関係については知見が乏しい状況である。また、グラフェン上に有機分子薄膜を形成することによるドーピング効果や伝導特性の変調についても調査は不十分である。我々は、優れた電気的特性を持つオリゴチオフェン(6T)分子に着目した。電界効果トランジスタ(FET)上にこの分子の薄膜を形成することにより特性が僅かに向上するとの報告もある[2]。しかしながら、界面近傍の分子吸着構造や電子状態が性能にどのような影響を及ぼすかについての詳細な知見は得られていない。

そこで本研究では、グラフェンと6T薄膜との相互作用を調べることを目的として、原子間力顕微鏡(AFM)、顕微ラマン分光、X線光電子分光(XPS)および放射光光電子分光(KEK-PF BL13B, SPring-8 BL23SU)による試料の物性評価を行った。また、FET構造を作製し伝導特性の評価も進めた。

Fig. 1にXPSスペクトルの結果を示す。6T分子由来のS内殻準位を明瞭に捉えることができた。また、ピーク強度の膜厚依存性も確認された。更に、6T吸着試料の加熱も行い、一定の温度における分子吸着量の減少をピーク強度の低下から捉えることができた。他方、C内殻準位においてはグラフェン基板由来の信号が重なるため、分子由来の成分のみを明瞭に分離することができなかった。そこで、放射光光電子分光を実施しピーク分離による解析や、価電子帯におけるHOMO準位の解析を進めた。FET構造の解析では、6T薄膜を形成後のOn/Off比の伝導特性の変化が捉えられている。本報告では、フタロシアニン分子の場合も含め界面構造と電子状態および伝導特性の関係をまとめて報告する。

[1] S. M. Fus *et al.*, Prog. Surf. Sci. **92** (2017) 176.

[2] T.-J. Ha *et al.*, Appl. Phys. Lett. **101** (2012) 033309.

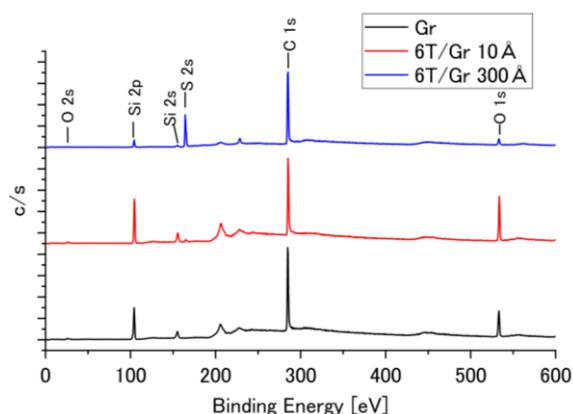


Fig. 1 6T分子吸着したCVDグラフェンのXPSスペクトル

ベイズ推論に基づいた FIM 像の強度の時系列解析

Time Series Analysis of Intensities of Bright Spots in FIM Images

三重大院工, °世古 卓生, 岩田 達夫, 永井 滋一

Grad. Sch. of Eng., Mie Univ., °Takumi Seko, Tatsuo Iwata, Shigekazu Nagai

E-mail: 424M221@m.mie-u.ac.jp

近年の半導体デバイスの微細化に伴いナノ領域での材料組成が性能に影響するため、原子分解能での組成分析が要求される。原子分解能で試料表面の原子配列を観察可能な電界イオン顕微鏡 (FIM) 像の各輝点の強度には、試料表面原子の元素の情報が含まれる。しかし、FIM 像強度には電界強度、ガス供給関数、試料の原子種などの複数の因子を含めた定式化に至っておらず、元素情報だけの抽出が困難である。本研究では、FIM 像の各輝点の強度に対して機械学習、特にベイズ推論を活用することで、元素情報の抽出を試みている。本発表では、その第一段階として、FIM 像で観察される隣接する輝点の強度の経時変化に因果関係があるという実験事実を基に、ベイズ推論を用いた FIM 像の強度の時系列解析を行った。

タングステン試料を電界蒸発しながら FIM 像を連続撮影した時系列データを用いた。Fig. 1 は解析した W(111) の FIM 像の 1 例を示しており、注目点として中心の輝点の強度推移を、隣接する 6 つの輝点の強度推移から Python 用のベイズ推論ライブラリである PyMC を用いて推定した。ベイズ推論のモデルとして、各輝点ごとに事前分布の影響係数を算出して、これらを加算することで注目点の強度を予測するモデルを用いた。Fig. 2 は、予測された強度および 95% 信用区間を示しており、W(111) 面中心の輝点の強度推移が近接する 6 点の強度推移から予測可能であることが確認された。強度の予測に用いられたパラメータと FIM 像の強度の決定因子との因果関係を検討することで、表面原子種の同定が可能になると考えられる。講演当日は、タングステン試料における他の結晶面に加え、BCC 構造以外の純金属試料および FIM 像中に複数の原子種が観察される合金試料について解析し、予測されたパラメータと FIM 像強度の決定因子との関係を議論する。

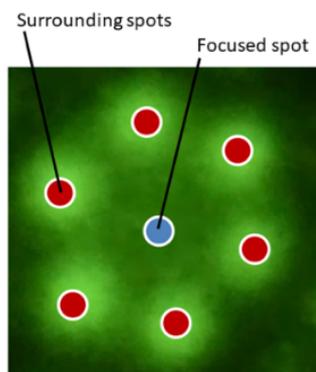


Fig.1 A focused Spot and its surrounding spots in the W(111) plane

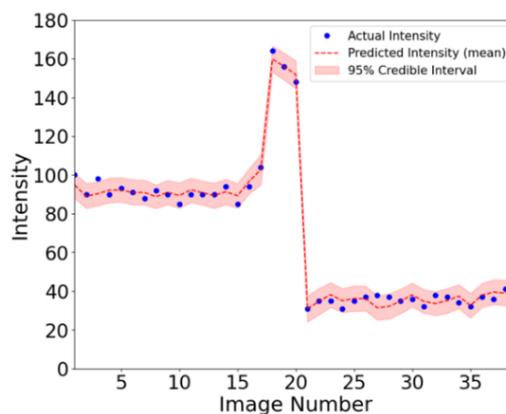


Fig.2 Prediction result of the additive model that incorporates the prior distribution of each bright spot.

【謝辞】 本研究は JSPS 科研費 23K04583 の助成を受けたものである。

CNT 複合紙の電子状態と伝導特性の相関

Relation between electronic states and transport properties of CNT composite papers

横国大院理工¹, 横国大 IMS², 高エネ研³, 総研大⁴ ◯(M2) 今堀 樹¹, 長尾 健太郎¹, 長門 諒浩¹,
藤田 陽平¹, 吉田 圭佑¹, 佐々木 知嶺¹, 梶山 海人¹, 坂井田 樹¹, 大矢 剛嗣^{1,2},
小澤 健一^{3,4}, 間瀬 一彦^{3,4}, 大野 真也¹

Yokohama Nat'l Univ.¹, IMS-YNU², KEK³, SOKENDAI⁴ ◯Itsuki Imahori¹, Kentaro Nagao¹,
Akihiro Nagato¹, Yohei Fujita¹, Keisuke Yoshida¹, Tomone Sasaki¹, Kaito Kajiyama¹,
Itsuki Sakaida¹, Takahide Oya^{1,2}, Kenichi Ozawa^{3,4}, Kazuhiko Mase^{3,4}, Shinya Ohno¹

E-mail: imahori-itsuki-vw@ynu.jp

カーボンナノチューブ(CNT)を含有した複合紙は、熱電素子[1]や色素増感太陽電池[2]などへの応用が期待される有望なフレキシブル導電材料である。CNTは、一般に粉末或いは分散液として供給されることが多く、応用への一つの障碍となっている。複合紙化することで、軽量、安価、フレキシブルかつ半導体と金属双方の特性を使い分けられることのできる CNT の利点を活かしたデバイス応用が期待できる。本研究では、CNT 複合紙の伝導特性と X 線光電子分光(XPS)により把握される化学結合状態および伝導に関与する価電子状態との相関に着目した解析を進めた。我々の知る限りでは、セルロース、リグニン等の紙材料、繊維材料の二次元的な XPS マッピングは試みられていない。また、これらの素材は絶縁性が高いため光電子分光測定においてチャージアップが問題となる場合もある。CNT 複合紙では、導電性が高いためチャージアップの問題を予め回避することができ、そのもとで元素分布やホール注入障壁の実空間解析が可能になることに着目した。

二次元 XPS 測定を、KEK-PF の BL-13B において実施した。内殻状態(C1s, O1s)および価電子帯のスペクトルをそれぞれ 650 eV, 100 eV の励起エネルギーで取得した。この際、チャージアップの影響が見られないことを確認した。CNT 複合紙の熱耐性を系統的に調べるため、予め 200°C~800°C で真空加熱した試料を用意し未処理試料も含めて一連の測定を行った。マクロな伝導特性は、4 探針プローバーを用いて計測した。

Fig. 1 に、400°C加熱において取得した光電子分光マッピング像を示す。内殻状態では、スペクトル強度とピーク位置をマッピングしている。一連の結果より、セルロースの熱分解反応とそれに伴うホール注入障壁の減少などの現象が明らかになった。これらの解析をまとめて報告する。

[1] K. Kawata and T. Oya, Jpn. J. Appl. Phys. **56** (2017) 06GE10.

[2] Y. Kou and T. Oya, J. Compos. Sci. **7** (2023) 232.

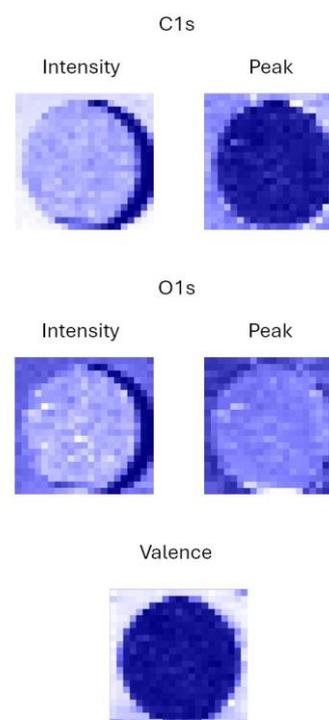


Fig. 1 400°C加熱の場合の、C 1s O1s、価電子帯の光電子分光マッピング像

熱可塑性エラストマーとホモポリマーのブレンド薄膜表面における蒸着金粒子の空間分布と粒径分布

Spatial and size distributions of vapor-deposited gold particles on the surface of thin films of blends of thermoplastic elastomers and a homopolymer

福井大工¹ ◯河野 恵璃奈¹, 鈴木 陽香¹, 入江 聡¹, 佐々木 隆¹

Univ. Fukui, Eng.¹, ◯Erina Kono¹, Haruka Suzuki¹, Satoshi Irie¹, Takashi Sasaki¹

E-mail: irie@matse.u-fukui.ac.jp

1) 緒言

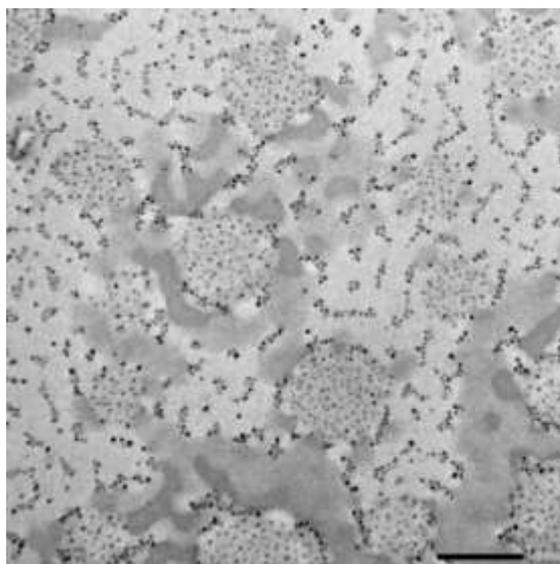
熱可塑性エラストマー(TPE)はガラス転移温度が室温よりも低いソフトセグメントと高いハードセグメントからなるブロックコポリマー(BCP)である。室温ではマイクロ相分離(MPS)構造を形成し、ハードセグメントが架橋点として働くことで、エラストマーとして振舞う。MPS 構造はそれぞれの質量分率に依存し物性を左右すると考えられるが、分子の運動性など異なる表面状態について調べることは困難である。阪口他が合成した TPE[1]では相分離した薄膜表面に金を蒸着すると、ソフトセグメントリッチな領域に金粒子が多く分布し、逆に金を蒸着後、熱処理し相分離構造を形成させた場合にも同様の空間分布が見られた。[2] 本研究では一般的なエラストマーである SBS(polystyrene(PS_t)-*b*-polybutadiene(PB_d)-*b*-polystyrene)およびSIS(polystyrene-*b*- polyisoprene(PIS)-*b*-polystyrene)の薄膜とそれらに PS_t をブレンドした薄膜に金蒸着した後熱処理したときの金粒子の空間分布及び粒径分布を調べ、マイクロ相分離した薄膜表面に金を蒸着したときの金粒子のものと比較した。

2) 実験方法

本実験で使用する TPE は、ABA 型トリブロックコポリマーの SBS(PS_t: 30%, PB_d:70%, Mw:140k)と SIS(PS_t:15%, PIS:85%, Mw: 150k)である。これらに PS_t(Mw:104k~145k, または 190k)を数種の質量比でブレンドした。BCP の薄膜はスピんキャスト(SC)法、水面滴下(WS)法、ドロップキャスト(DC)法で作製した。作製した薄膜をカーボンコートしたフォルンバール支持膜付き銅メッシュに展開し、金蒸着後に熱処理、もしくは熱処理後に金蒸着した。その後、必要に応じて四酸化オスmium(OsO₄)で染色し、透過電子顕微鏡 JEOL, JEM-2100 で観察した。

3) 結果と考察

OsO₄染色された SBS, SIS, SBS-PS_t ブレンドのいずれも薄膜の TEM 像で同様の MPS 構造が確認できた。図は金蒸着後熱処理した比較的薄い SBS-PS_t ブレンド DC 膜の TEM 像である。OsO₄で染色された暗い帯状のコントラストの領域は PB_d リッチな領域である。明るいコントラストの領域は SBS の PS_t リッチな領域である。ブレンド比を変えた薄膜の TEM 像間の比較から中間的なコントラストの円板状の領域はホモポリマーの PS_t リッチな領域であることがわかった。大きな PB_d リッチな領域には金粒子がほとんど存在していないが、小さな PB_d リッチな領域には少し大きめの金粒子が集まっていた。熱処理前の粒径はホモポリマーの PS_t リッチな領域にある金粒子のものと同程度と考えられる。また小さな PB_d リッチな領域はほぼ一定の間隔をとって並んでいた。



TEM image of polystyrene-*b*-polybutadiene-*b*-polystyrene and polystyrene blend thin film stained by OsO₄ with gold particles deposited on the film surface. The scale bar corresponds to 100nm.

4) 参考文献

- [1] T. Sakaguchi *et al.*, *Polym. Bull.* **74**, 2017-2031(2017).
- [2] 山川他, 平成 29 年度繊維学会秋季研究発表会, P1-28 (2017)

SiO₂/Si基板上でのナノダイヤモンドを原料としたグラフェン析出成長の高品質化Improvement of low-temperature precipitation of graphene on SiO₂/Si substrate using nanodiamond名城大理工¹ ○(M2)河原 詩絵名¹, 丸山 隆浩¹, 成塚 重弥¹Meijo Univ.¹, °Shiena Kawahara¹, Takahiro Maruyama¹, Shigeya Naritsuka¹E-mail: 233438010@ccmailg.meijo-u.ac.jp

はじめに：グラフェンは六員環構造からなる炭素の二次元材料であり、優れた電氣的・機械的特性を有するため、様々な分野への応用が期待されている。我々は析出法を用いて SiO₂/Si 基板上へグラフェンを直接成長することに成功している[1]。本研究では、グラフェン析出成長の低温化ならびに高品質化を目指し、グラフェンの析出成長に与える昇温・降温レートの影響を調べた。

実験方法：Si(111)基板表面を熱処理することにより300nm厚のSiO₂膜を形成した。SiO₂/Si膜上に電子ビーム蒸着装置を用い300nmのNi触媒層を蒸着し、さらに、炭素原料としてのナノダイヤモンドを滴下・乾燥させサンプル構造を作製した。赤外線ランプアニール装置を用いた真空中でのサンプルの熱処理時に、特に昇温・降温速度を変化させ、その影響を調べた。熱処理条件は500℃、1時間で統一した。熱処理後、Ni触媒をエッチング除去し、SiO₂/Si基板上に直接成長したグラフェンをラマン散乱分光法により評価した。

結果：急速に昇温・降温をおこなった場合と、昇温・降温に各1時間ずつかけゆっくりと温度変化させた場合に関し、ラマンスペクトルおよび熱処理温度プロファイルを図1および図2に示す。図1より、Dピーク、Gピーク、2Dピークが検出され、両処理方法ともにグラフェンが形成されたことがわかる。しかし、Dピーク、Gピークはともにブロードであり、アモルファスカーボンも同時に形成されていることがわかる。また、ゆっくり昇温・降温を行ったサンプルの方が、D、G、2Dピークがともに狭く鋭いものとなっている。このことは、ゆっくりとした降温過程においては、6員環の形成に時間をかけることが可能となり、500℃という低い熱処理温度でもより高品質のグラフェンの成長が可能になったことが考えられる。

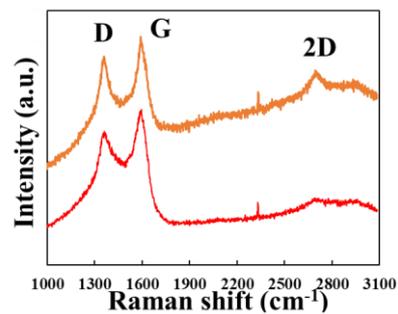


図1 ラマンスペクトル

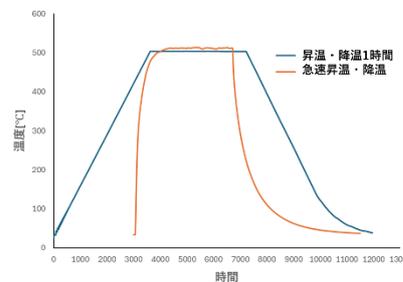


図2 熱処理温度プロファイル

[1] J.Yamada et al., Jpn. J. Appl. Phys., 55 (2016) 100302-1-4.

N₂+H₂ 混合ガス雰囲気下における金属薄膜の窒化

Nitriding of Metal Thin Film under N₂+H₂ Mixed Gas Atmosphere

東海大学大学院工学研究科¹, 東海大学マイクロ・ナノ研究センター² ◯(M2)竹下 佑大¹, 源馬 龍太^{1,2}

Graduate School of Engineering, Tokai Univ.¹, Micro/Nano Technology Center, Tokai Univ.²,

◯(M2)Yudai Takeshita¹, Ryota Gemma^{1,2}

E-mail: 3cajm035@mail.u-tokai.ac.jp

背景および目的

ガス窒化処理では、アンモニアが用いられるが、アンモニアが排ガスとして発生するため、排ガス処理が必要であり、アンモニアの処理には追加のエネルギーが必要になる。そのため、より環境負荷の小さい窒化処理が求められている。先行研究において細野ら[1]の実験手法を元に試料に窒化鋼を使用し、CaSi₂や、液体窒素をトラップとして用いて処理ガスの純化を図り、環境負荷の低いN₂+H₂混合ガスで窒化鋼の窒化を行えないか検討した。しかしながら、水酸化鉄の生成が確認され、窒化物の生成は確認できなかった。スパッタによって製膜した薄膜の表面は平面度が非常に高く、表面積が小さいため比較的安定で、表面の酸化、水酸化などが起こりにくいと考えられる。また薄膜を用いてN₂+H₂混合ガス雰囲気中で窒化を試みた研究も少ない。そこで本研究では、SUS304 および Cr、等の窒化物形成元素を主成分とした薄膜を成膜しN₂+H₂混合ガス中における窒化を検討した。

実験方法

スパッタ装置を用いて Si 基板上に多結晶金属薄膜を製膜した。卓上ガス置換炉内を Ar ガスで置換した後、試料表面の還元のために純水素ガス(G1)を 0.1 MPa まで導入し 100 cm³/min の流量で流しながら、600°Cまで昇温し 1 h 保持した。純水素ガスを流したまま 750°Cまで昇温し、N₂(G1) : H₂(G1) = 20 : 80 (cm³/min)の混合ガスを 100 cm³/min の流量で流し、40 h 保持した後室温まで炉冷した。窒化処理を行った試料について SEM、GIXRD、XPS を用いて試料の評価を行った。

実験結果

図1に薄板の窒化鋼(SACM645)および工具鋼(SKD11)を用いて、上記の実験手順と同様の手順で窒化処理を行った試料の低角度入射 X 線回折(GIXRD)測定結果を示す。水酸化鉄の生成が確認され、窒化物の生成は確認できなかった。多結晶金属薄膜を試料に用いて窒化処理を行った実験結果については当日報告する。

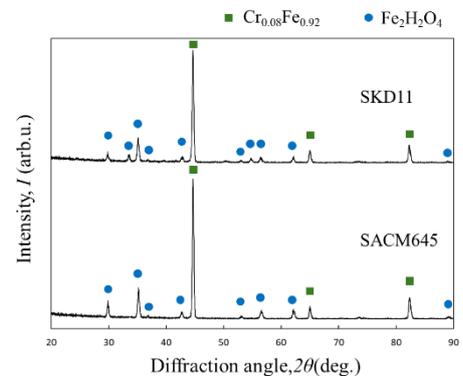


図1 GIXRD 測定結果

参考文献

- [1] 細野博士 瀧尾和弘 桑原秀行 市井一男 大石敏雄 「H₂-N₂混合ガスによる Fe-Cr 合金の窒化に関する熱力学的研究」日本金属学会誌第 69 巻 (2005) 517-522.

結晶 GST のアモルファス化に伴う表面構造変化

Surface Structural Change of Crystalline GST During Amorphization

東洋大院¹, 産総研², 豊島製作所³ ○(M1) 粟津原 奨太^{1,2}, (M2) 新井 イサム^{1,2}, 坂井 穰³,
桑原 正史², 奈良崎 愛子², 片野 諭¹

Toyo Univ.¹, AIST², Toshima Manufacturing co.³, ○Shota Awaduhara^{1,2},

Isamu Arai^{1,2}, Joe Sakai³, Masashi Kuwahara², Aiko Narasaki², Satoshi Katano¹

E-mail:s36D02400038@toyo.jp

Ge₂Sb₂Te₅ (GST) に代表されるカルコゲナイドは、外部刺激によってアモルファス相と結晶相の状態を可逆的に転移させることができ、不揮発性メモリデバイスの材料として実用化されてきた。しかしながら、レーザー照射によって可逆的な相転移を行う際の、表面における構造変化はあまり調べられていない。本発表では、レーザー照射によってアモルファス相へと相転移させた GST 薄膜結晶の表面構造変化について、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて調べた結果について報告する。

Si 基板上に RF-マグネトロンスパッタ法でアモルファス GST を作製し、そのアモルファス GST を加熱することによって、面心立方構造の GST (FCC-GST)と六方最密構造の GST (HEX-GST)を得た。さらに、それぞれの結晶 GST 薄膜にパルスレーザー (パルス幅: 360 fs、波長: 520 nm、周波数: 100 kHz、レーザーパワー: 50 mW) を照射することによって再びアモルファス化を試みた。AFM タッピングモードにて表面構造を観察した後、レーザー照射後の表面についてはラマン分光測定を行い、アモルファス相へと変化していることを確認した。

FCC-GST の表面を走査範囲 3 μm で AFM にて測定した結果を図 1(a)に示す。この表面は粒状構造で構成され、算術平均粗さ R_a が 0.16 nm の平坦な表面であった。一方、HEX-GST の表面は筋張った特徴的な構造をもち、 $R_a=0.46$ nm となった(図 1(b))。FCC-GST をレーザー照射によってアモルファス GST へと戻した際に、図 1(c) の AFM 像 ($R_a=0.63$ nm) が得られた。また、HEX-GST をレーザー照射によってアモルファス GST に戻した際、高低差の大きい ($R_a =2.62$ nm) しわ状構造が出現した(図 1(d))。各図の右下に示した拡大図(走査範囲 300 nm)により、各表面は 10~20 nm 程度の粒状構造で構成されていることがわかる。パルスレーザー照射による結晶相からアモルファス相への相転移の際、GST 薄膜は粒状構造を保持した状態で粒の集合体構造が変化すると考えられる。表面構造変化の詳細については当日議論する。

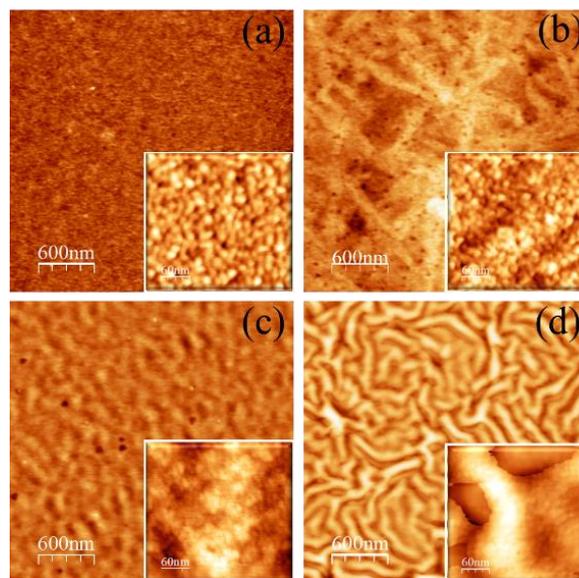


Fig.1 AFM images of (a) FCC-GST, (b) HEX-GST, (c) amorphous GST obtained after laser irradiation to FCC-GST, (d) amorphous GST obtained after laser irradiation to HEX-GST.

Synthesis of sulphonated graphene oxide and sulphonated PVDF membranes for fuel cells

Toyota Tech. Inst., Gagan Bhatt, C. Jegannathan, M. Hara and M. Yoshimura*

*Email: yoshi@toyota-ti.ac.jp

New membrane with high proton conductivity, high water uptake capacity and good thermal stability is required to make cost effective fuel cells. Herein, we synthesized sulphonated graphene oxide (SGO)[1] and sulphonated PVDF (S-PVDF) composite membranes with high proton conductivity and thermally stability.

To synthesize SGO, first graphene oxide (GO) was functionalized with sulphonate group using H_2SO_4 . H_2SO_4 was added in different amount to make and refluxed at 25 °C for 3 hours and 100° C for the next 3 hours. The prepared SGO was analysed using Raman and XPS. We observed the D/G ratio increases with the increase in sulphonation. In XPS we observed clear S2p peak with SGO which was not observed in GO indicating the successful sulphonation of GO. PVDF was sulphonated using chlorosulphonic acid by magnetic stirring at 80° C. For fabrication of membranes, 1-4 wt% of SGO was sonicated in 10 ml of DMF and 1g of sulphonated PVDF (S-PVDF) was mixed with 10 ml of DMF in a separate beaker, both the solutions are mixed and stirred for 3 hours. The solution is then casted into a petri dish and put in vacuum oven to get SGO-SPVDF composite film. The surface morphology of synthesised GO was studied using SEM and AFM and we observe some fibre like structure present in GO which were not present in pristine PVDF membrane. The occurrence of fibre like structure confirms the integration of GO in the composite membranes. The performance of the composite membrane was studied for proton conductivity and thermal stability. The proton conductivity of PVDF membrane was increased to 0.22 mS/cm after addition of GO and further increase to 2 mS/cm after addition of SGO to PVDF as shown in Fig.1(a). We measured thermal stability of the membranes by TGA-DTA measurement and observed that with increasing sulphonation of PVDF the thermal stability of membranes decreases as compared to PVDF as shown in Fig.1(b).

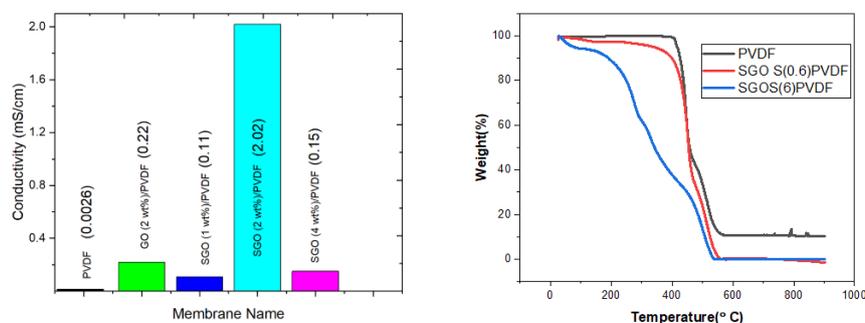


Figure 1: (a) Proton conductivity and (b) thermal stability analysis for composite membranes.

[1] Wang, G., Yang, S., Kang, N. Y., Lu, M., Hua, B., Wei, H., ... & Lee, Y. M. *J. of Membrane Science*, 668, 121239 (2023).