

X線光電子分光を中心としたナノ材料評価支援

Technical Support for Nano-Material Research based on X-ray Photoelectron Spectroscopy



「技術支援貢献賞」受賞 / Best Technical Support Contribution Award

受賞者：岡島 康雄 (奈良先端科学技術大学院大学)

Awardee: Yasuo OKAJIMA (Nara Institute of Science and Technology)

KEY WORDS X-ray Photoelectron Spectroscopy, Secondary Ion Mass Spectrometry, Photoluminescence Lifetime, Raman Spectroscopy, Thermoelectric Properties.



概要 | Overview

奈良先端大の共通利用設備は、主に物質創成科学領域で利用されていますが、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業の分子物質合成プラットフォームを通して学外研究者にも利用いただいています。共通利用設備を担当する技術職員は利用者の希望に応じて代行測定や操作法トレーニングを行っています。ここでは本受賞者が担当するXPS設備とその支援事例を紹介いたします。

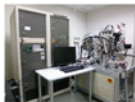
The Common Instrument Facilities at Nara Institute of Science and Technology (NAIST) have been used by many researchers in and outside of NAIST. Most of external uses are accepted through the Molecule & Material Synthesis (M&MS) Platform as part of the Nanotechnology Platform Japan project. Technical supporting staffs in NAIST provide operation services and training programs for users on demand. Following, the recent activity of the awardee is summarized.

主な担当支援設備

Instruments Used for Technical Support

● X線光電子分光装置 (XPS) PHI5000 VersaProbell (ULVAC-PHI)

試料にX線を照射し(通常はAl K α 線:1486.6eV)、生成した光電子の運動エネルギーとその個数を測定する装置です。運動エネルギーは束縛エネルギーに換算して表示します。非弾性散乱を起こさない光電子はほとんど試料表面で生成される特徴を利用して、数nm程度のごく表面の分析が可能です。構成元素の組成分析、化学状態分析、定量分析を行うことができます。化学状態分析ができるため別名ESCAとも呼ばれます。



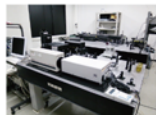
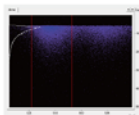
● 二次イオン質量分析装置 (SIMS) ADEPT-1010 (ULVAC-PHI)

試料にイオンビームを照射してスパッタし、原子レベルまで分解します(D-SIMS)。その一部はイオン化しており、そのイオンの質量電荷比(m/z)とその個数を測定する装置です。照射するイオンを一次イオン、試料から放出されるイオンを二次イオンと呼ぶことからこの名称と呼ばれます。試料をスパッタしながら二次イオンを測定し続けることにより、注目する元素量の深さ依存性(深さプロファイル)を測定できます。



● 発光寿命測定用装置群:フェムト秒パルスレーザー Mira900F (Coherent)、ストリークスコープ C4330 (浜松ホトニクス)、ほか

レーザーパルスを使い、試料に瞬時に光を当てて励起します。この瞬間をストリークスコープと同期させ、試料からの発光のスペクトルと時間変化(強度の減衰)の両方を測定します。この時間変化から発光過程の情報が得られます。典型的な減衰の仕方は指数関数的なので、特徴的な時間スケールを表すひとつのパラメータを定義でき、これを寿命と呼びます。



● ラマン分光装置 NRS-5000 (日本分光)

試料に強い光を当てると、当てた光と波長の少し違う散乱光を検出できます。発見者ラマンの名前を取って、この散乱光をラマン散乱光、波長の違い(ずれ)をラマンシフトと呼びます。ラマンシフトは試料中の原子間の振動が原因です。ラマン散乱光のピークの強さ、半値幅、振動数から、試料の振動状態がわかり、振動状態から試料の情報が得られます。



● 物理特性測定装置 PPMS EverCool II (日本カンタムデザイン)

本学のPPMS (Physical Property Measurement System)は主に熱電特性の研究に利用され、磁場オプションがありません。電気抵抗、比熱、熱伝導率、ゼーベック係数と、その温度依存性を2Kから400Kの間で測定できます。熱伝導率を測定するには試料が電極以外に触れないよう注意します。そのため電極だけで支えらる程度に剛性のある試料の準備が必要です。温度依存性を測定する場合は通常一晩以上かかります。



研究支援実績の概要

Overview of Technical Supports

● 上記5つの設備を利用した支援件数

平成24年度	平成25年度	平成26年度	平成27年度	平成28年度	平成29年度	平成30年度	令和元年度	合計
2件	6件	17件	15件	18件	24件	11件	10件	103件

● 発表論文

- [1] Y. Yamada, K. Shinokita, Y. Okajima, S. N. Takeda, Y. Matsushita, K. Takei, T. Yoshimura, A. Ashida, N. Fujimura, K. Matsuda, and D. Kiriya, ACS Appl. Mater. Interfaces 12, 36496–36504 (2020).
- [2] M. Pandey, R. Abe, N. Okamoto, Y. Sekimoto, K. Nishioka, Y. Okajima and M. Nakamura, Appl. Phys. Express 13, 065503 (2020).
- [3] H. Yoshida, J. Kumar, M. Ehara, Y. Okajima, F. Asanoma, T. Kawai, and T. Nakashima, Bull. Chem. Soc. Jpn. 93, 834–840 (2020).
- [4] Y. Okajima, O. I. Tolstikhin, and T. Morishita, Phys. Rev. A 85, 063406 (2012).

その他:本受賞者の支援による論文等発表:35報。

技術支援事例1

Typical Example of Technical Support #1

● プラズマインジケータの開発 (株)サクラクレパス

【背景】

プラズマは微細加工や薄膜表面加工などに利用されます。チャンパー中のプラズマ状態を場所ごとに精密に把握できれば製品開発の効率化とコスト削減に役立つと考えられます。

【支援目的】

プラズマと反応して変色する薄膜材料により、色変化を通じてプラズマ状態を視覚的に可視化できる商品を開発しました。変色の原因を詳しく調べるためXRD、XPSを利用し組成・構造を評価することにしました。

【支援方法と結果】

XRDにより結晶構造の解析を行いました(本学の片尾技術職員による)。その結果から結晶構造が変化していることが確認できました。またXPSにより化学状態分析と簡易な定量分析を行いました。XPSのデータからは構成元素の化学状態の変化は明確に確認できずでしたが、酸素が減少していることがわかり、これによってXRDのピーク同定を容易にする支援につながりました。

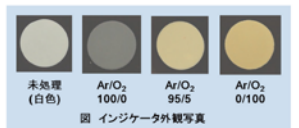


図 インジケータ外観写真

技術支援事例2

Typical Example of Technical Support #2

● 分子処理が誘起する単層二硫化モリブデンの高発光特性に関する研究 大阪府立大学 桐谷乃輔准教授

【背景】

2次元電子系を有する直接型半導体である単層二硫化モリブデン(MoS₂)は強発光材料や太陽電池への応用が期待されています。しかし剥離法やCVDによって作製される単層MoS₂は期待される発光強度が得られず強発光化が課題とされてきました。

【支援目的】

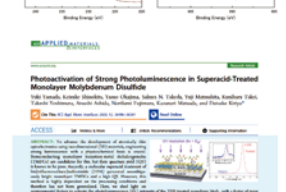
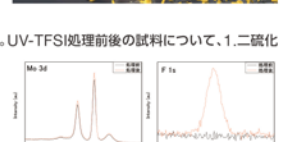
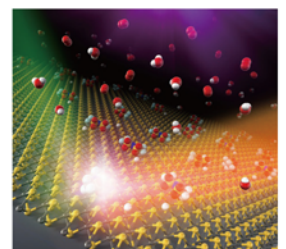
本研究では単層MoS₂を超酸TFSI-Hで処理した後にUV照射を行うUV-TFSI処理法により230倍の発光増強が達成されることを見出しました。これに伴い発光寿命が30倍以上長寿命化していることから無輻射過程が抑制されていると考えられ、UV-TFSI処理により消光サイトの抑制が示唆されました。そこで発光増強の機構解明のため本学のXPSにより化学組成や元素の酸化状態の検証を行うことができました。

【支援方法】

依頼者の立会いのもと本受賞者が操作しXPS測定を行いました。UV-TFSI処理前後の試料について、1.二硫化モリブデンの化学状態を確かめるためMo 3d、S 2p、O 1sピークを測定しました。また2.試料表面のTFSIアニオンの存在を確認するためF 1sピークの有無を確認しました。上記測定結果とこれまでの研究経過をふまえて、固体表面科学を専門とする本学の武田さくら助教とともに議論を行いました。

【支援結果】

検討の結果、1. UV-TFSI処理前後で酸化状態や元素組成に変化がなく、2. TFSIアニオン(CF₃SO₂)₂N⁻がMoS₂表面に残留していることが明らかになりました。これらの結果を基盤にさらにラマン分光や時間分解蛍光スペクトルなどを考慮して検討を進めた結果、UV-TFSI処理における発光増強効果が光照射に伴うMoS₂と水分子との電子移動がもたらすHOラジカルによるMoS₂の欠陥サイトの不活性化によるものと結論付けることができました。本研究結果はACS Applied Materials & Interfacesに掲載されました[1]。



CONTACT

岡島 康雄 Yasuo OKAJIMA
奈良先端科学技術大学院大学 Nara Institute of Science and Technology
URL: <https://mswebs.naist.jp/nanopl/>

NanotechJapan
Nanotechnology Platform