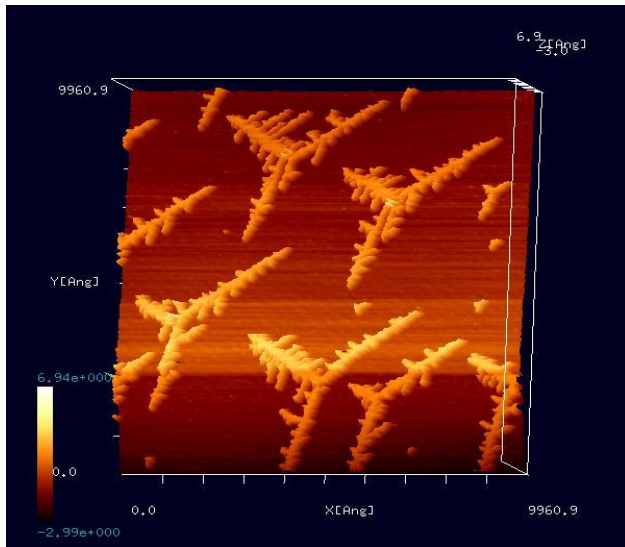
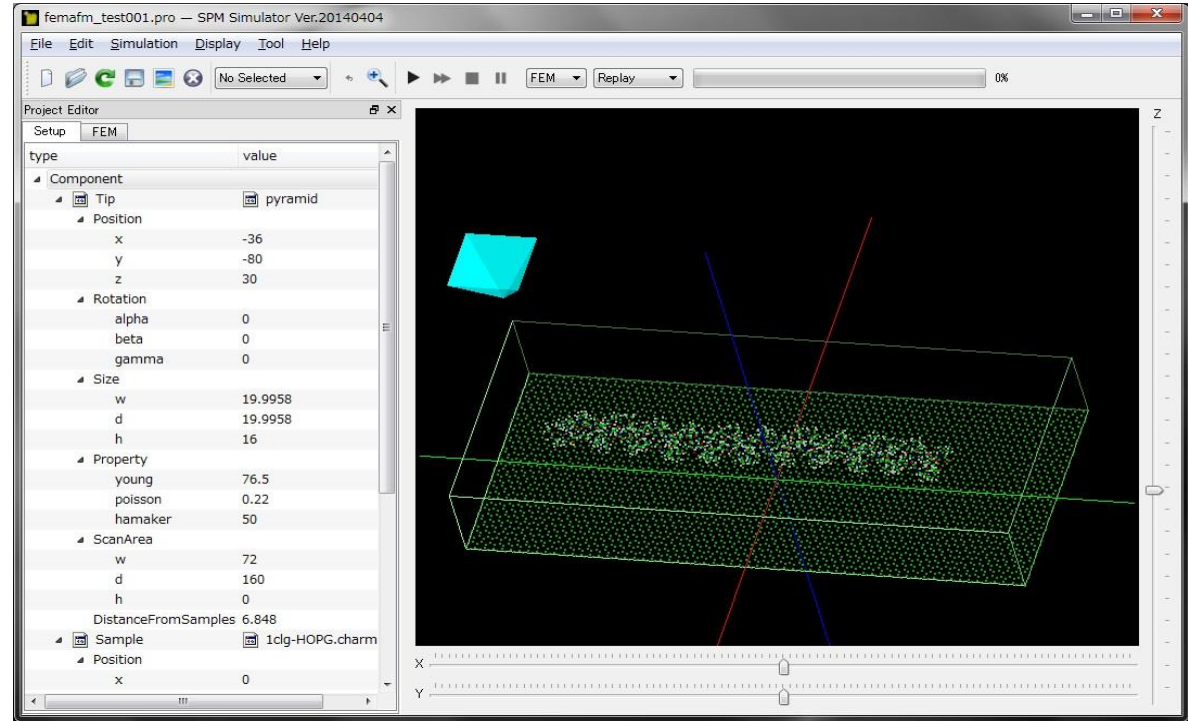


SPMシミュレータ: 走査型プローブ顕微鏡実験画像シミュレータ

用途別機能紹介資料: Part8 リチウム電池・透明電極等の特殊な用途のための材料の観察



[東京大学生産技術研究所 福谷研究室提供
(Ir結晶表面上にAuを蒸着、アニーリングしてフラクタル島状構造を自己形成させたもの)
S. Ogura et al., Phys. Rev. B 73, 125442 (2006); S. Ogura and K. Fukutani, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 474210.]



株式会社Advanced Algorithm & Systems
2016年9月30日

SPM実験画像処理手法イノベーション

これまで、様々なSPM実験画像データ処理ソフトの代表例として、Image Metrology社のSPIPが有名でしたが、画像から何が見えるのか判別が困難という事実が常に存在していました

SPMシミュレータは、このSPIPを超えるソフトウェアを目指して、実測画像とシミュレーション計算画像を直接比較できるシミュレータとして開発が進められてきました

AFM実験画像が、そのまま試料の形状を反映しているとは限りません

- 探針の形状が、AFM実験画像に影響を与える場合があります
- 探針と試料の間に、水分子が作る薄い被膜が入り込んでいるかもしれません
- 高分子の試料がコロイド溶液中にある場合、電解質の効果が影響します



SPMシミュレータは、実験画像とシミュレーション画像を比較することにより、実際の試料の形状がどのようなものであるかの、ヒントを与えてくれます
8種類の用意されたシミュレーションソルバを、上手く使い分ければ、試料の真の形状を推定することが出来ます

SPMシミュレータは、見かけのSPM実験画像から、原子の真の配置を特定できる、従来とは一線を画すイノベーションです

SPMシミュレータ用途別機能紹介

Part1: 高分子の単分子観察

Part2: 液中環境下での高分子の観察

Part3: バイオ関連試料の観察

Part4: 繊維状高分子の観察

Part5: 有機半導体の観察

Part6: 金属・無機半導体の観察

Part7: 触媒物質の観察

Part8: リチウム電池・透明電極等の特殊な用途のための材料の観察

Part8: リチウム電池・透明電極等の特殊な用途のための材料の観察

SPMシミュレータに含まれるソルバのうちリチウム電池・透明電極等の特殊な用途のための材料の観察をシミュレーションできるもの

SetModel

探針・試料モデル作成ツール

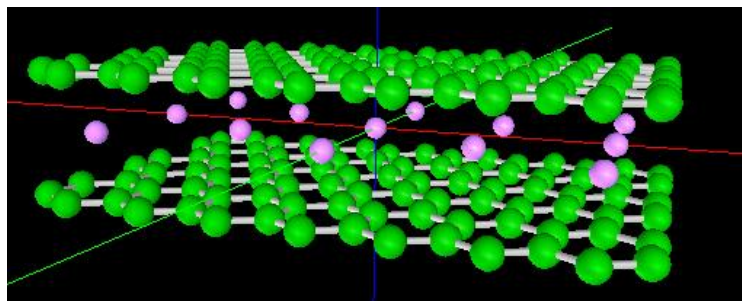
結晶構造を作成

DFTB

量子論的SPM像シミュレータ(密度汎関数法)

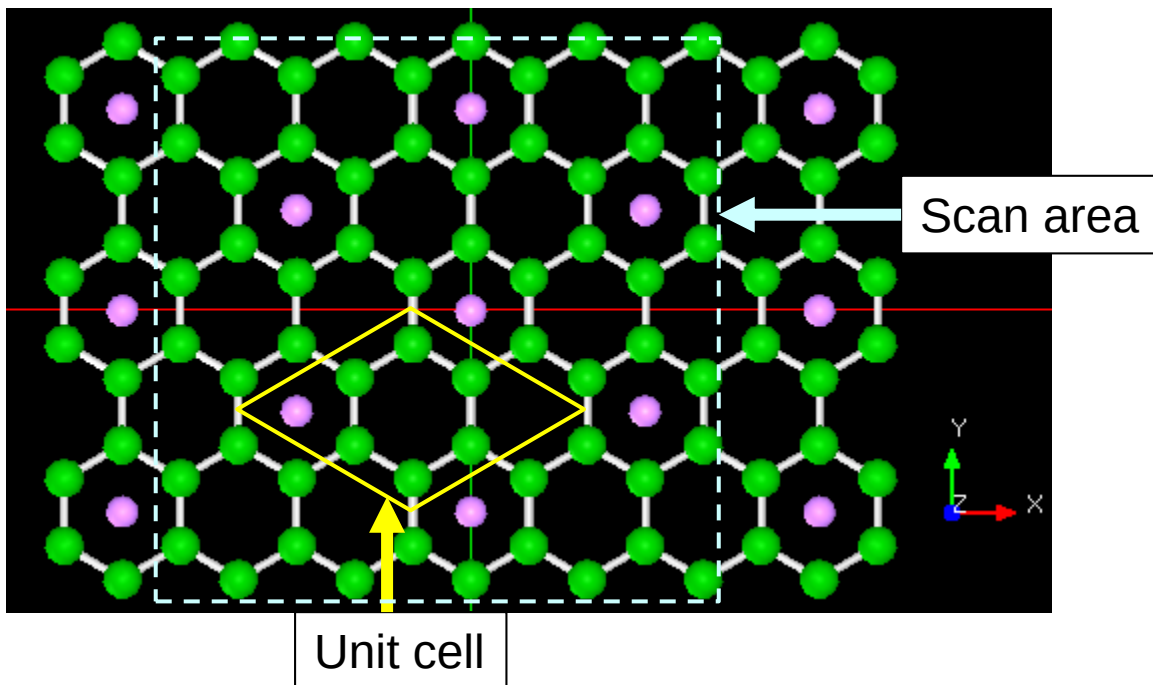
【DFTB】Li-GICのSTM像シミュレーション

Li-GIC: Liイオンのグラファイト層間化合物

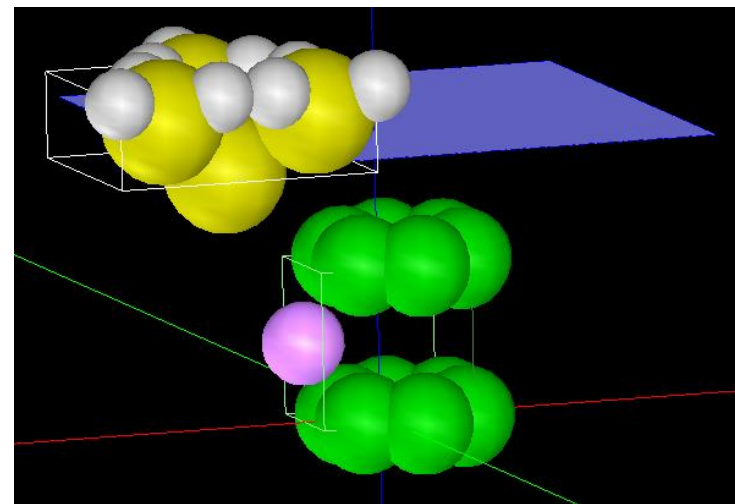


2層のグラフェンシート内に Li 原子を配置
層間距離 3.70 Å

上から見た図



シミュレートモデル



探針: Si_4H_9
試料: Li-GIC
探針高さ: 3.0 Å
スキャンエリア: 12 Å x 12 Å

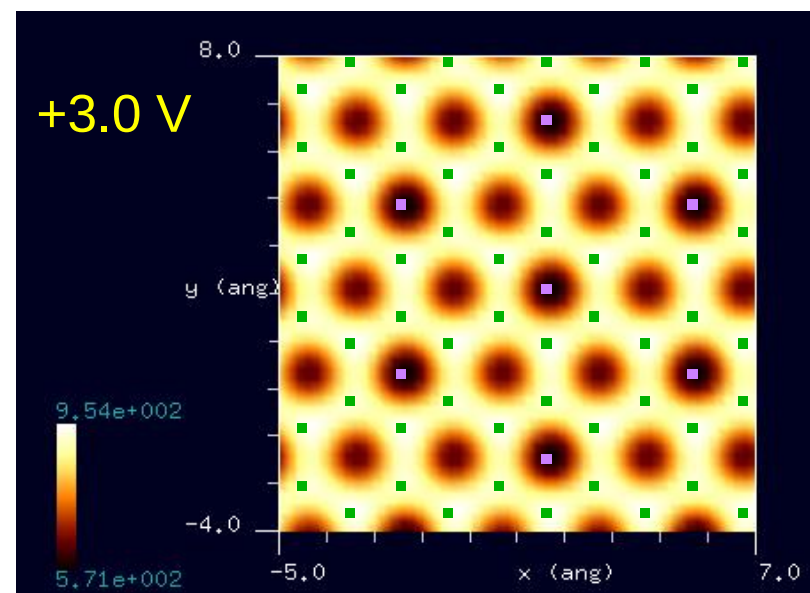
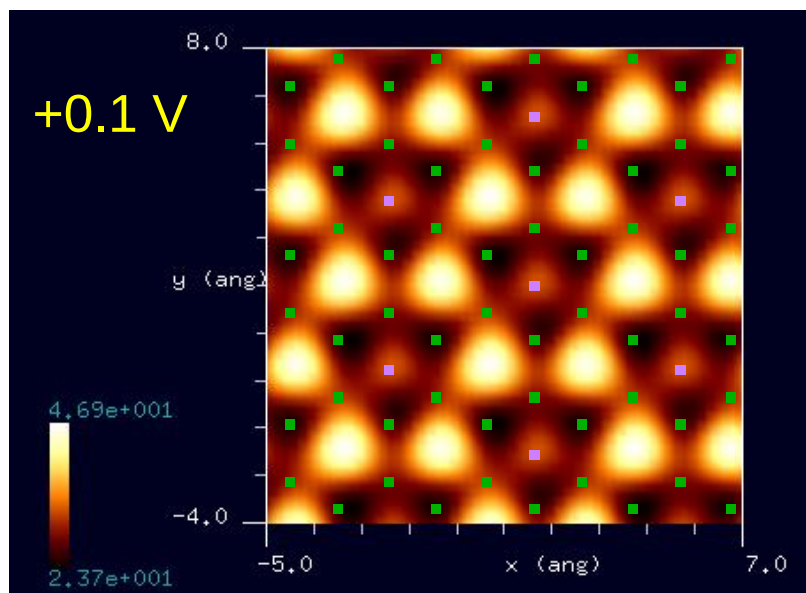
探針のバイアスをいくつか選び、
高さ一定STM像をシミュレート

【DFTB】Li-GICのSTM像シミュレーション

探針バイアス

電流値

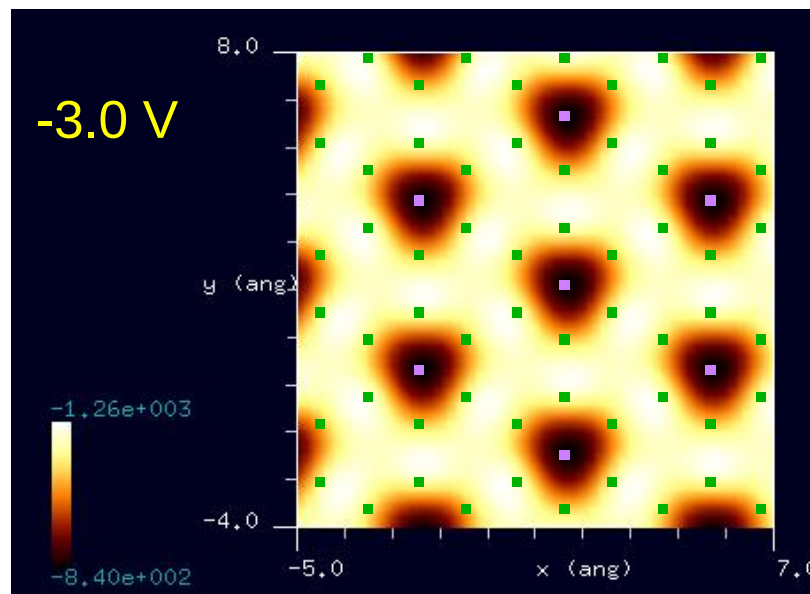
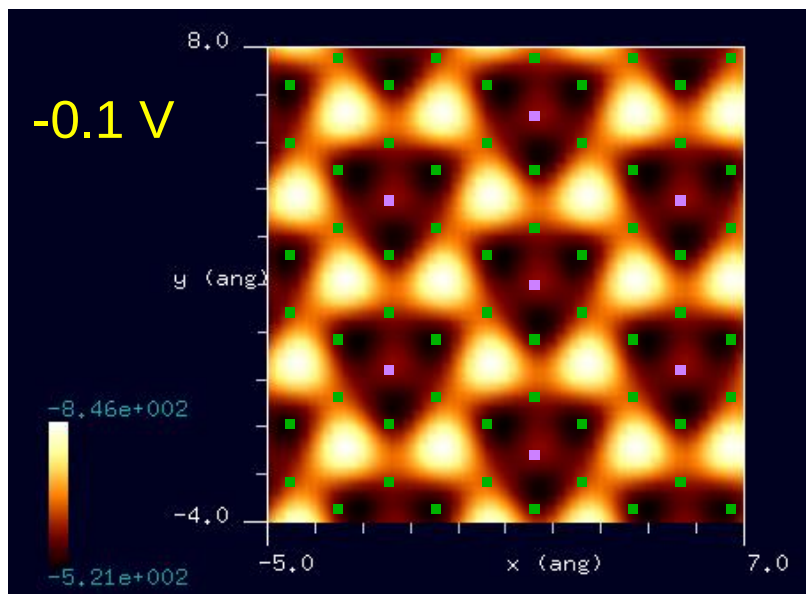
強 ↑
弱 ↓



探針バイアス

電流値

強 ↑
弱 ↓

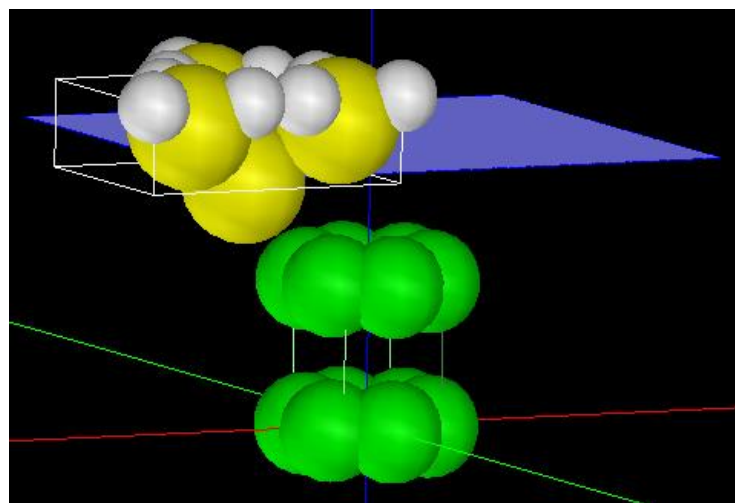


表面から2層目にあるLi原子の位置を敏感に反映したSTM像となった。

【DFTB】Li-GICのSTM像シミュレーション

比較のため、グラフェンシートのみのものでSTM像を計算した。

シミュレートモデル

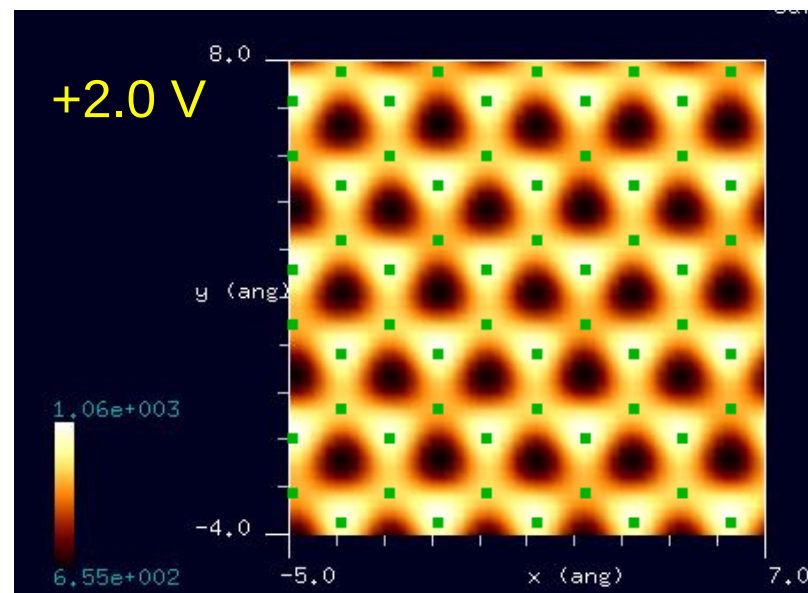


探針: Si₄H₉
試料: 2 graphene sheets
層間距離: 3.34 Å
探針高さ: 3.0 Å
スキャンエリア: 12 Å x 12 Å

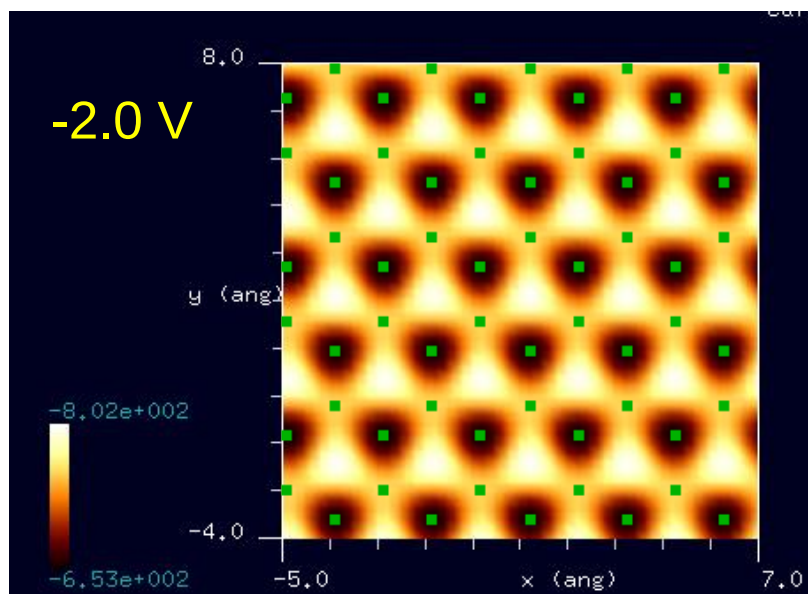
探針のバイアスをいくつか選び、高さ一定STM像をシミュレート

探針
バイアス

電流値
強 ↑
弱 ↓

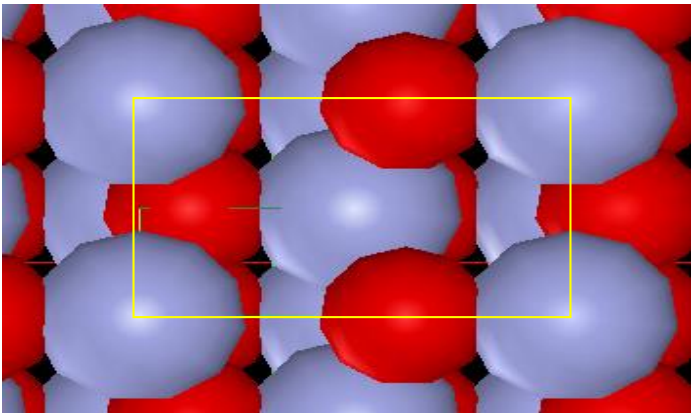


電流値
強 ↑
弱 ↓



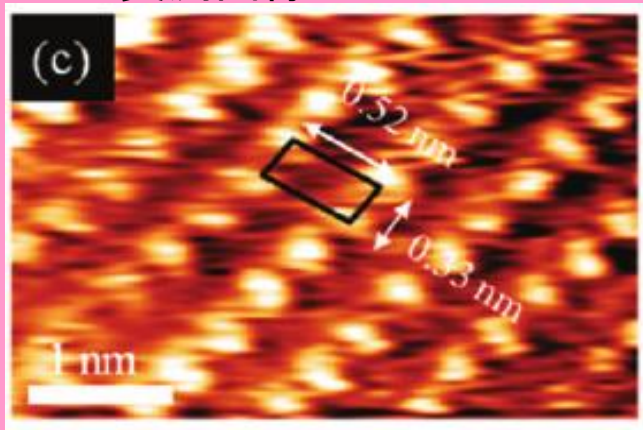
ハニカム構造を反映したSTM像となった。バイアスの正負で電流値の強度が逆転した。

【DFTB】透明導電膜ZnOのSTM像



探針: Si_4H_9
試料: ZnO
スキャンエリア: $18 \text{ \AA} \times 12 \text{ \AA}$
スキャンモード: constant current STM
探針バイアス: $-2.0 [\text{V}]$
電流値: $3000 [\text{nA}]$

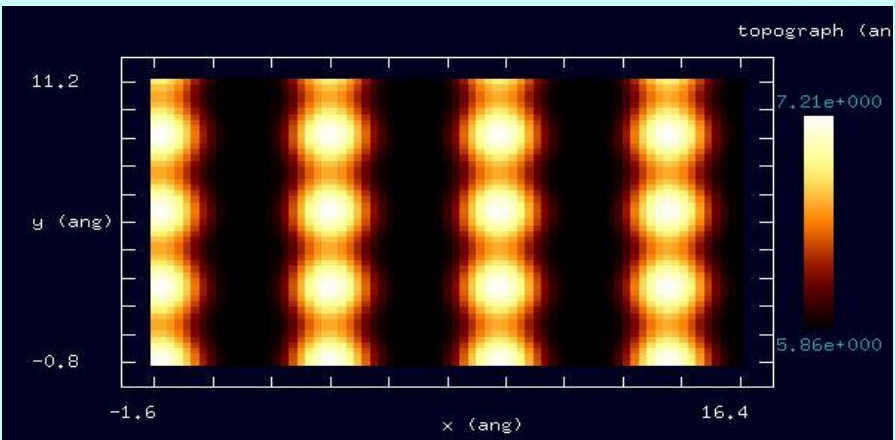
実測画像



$V_s = 2.5 [\text{V}]$
 $I_t = 0.6 [\text{nA}]$

The Journal of Physical Chemistry C 116(18):9917–9924 · April 2012

constant current STMシミュレーション

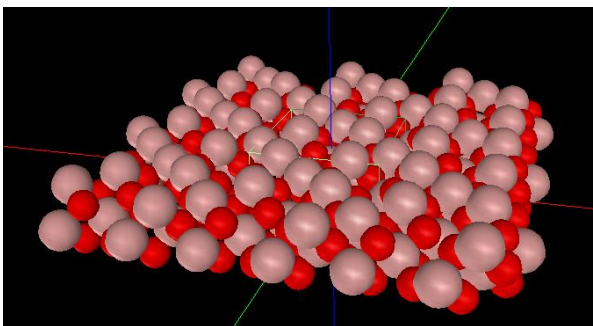


画像はコントラスト調整後

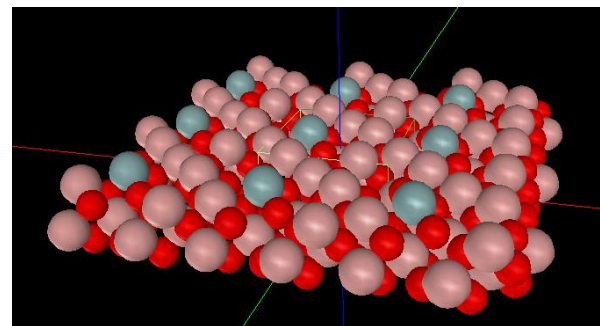
【DFTB】透明導電膜ITO (Indium Tin Oxide)のSTM像

シミュレートモデル

探針: Si_4H_9 探針
 試料: In_2O_3 (001)面
 スキャンエリア: $30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA}$
 スキャンモード: Constant current STM
 探針バイアス: -1.0 V
 電流値: 10 nA



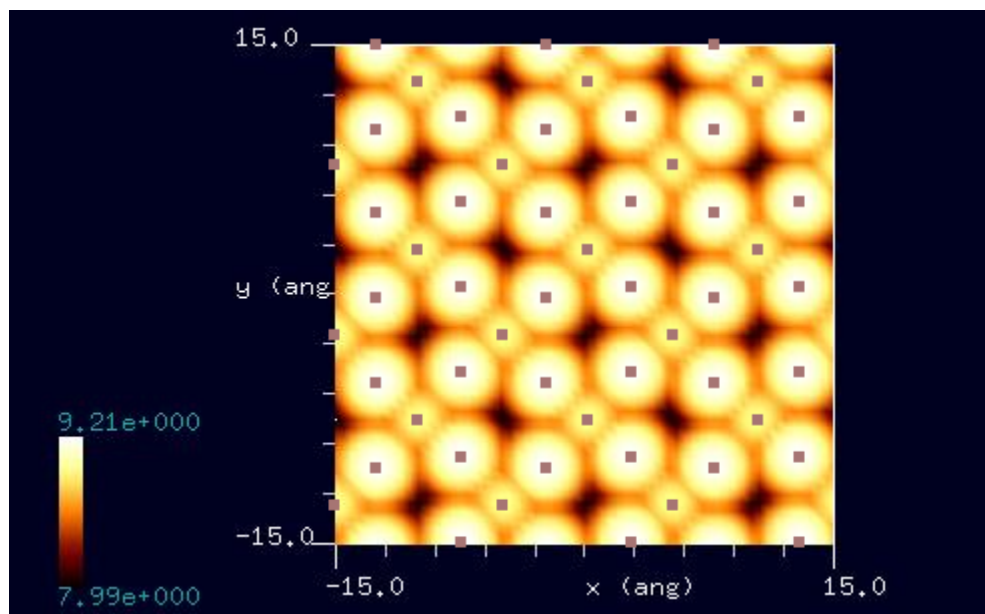
周期的境界条件を課した
 In_2O_3 (001)表面モデル



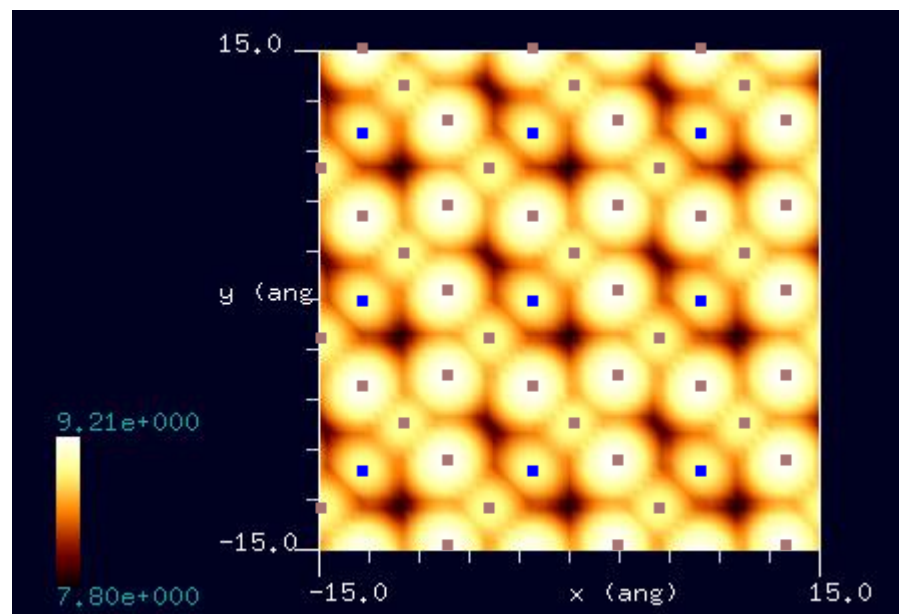
最表面の一部をSnで置換した
 In_2O_3 (001)表面モデル

計算結果

In_2O_3 (001)表面のSTM



一部をSnで置換した In_2O_3 (001)表面のSTM

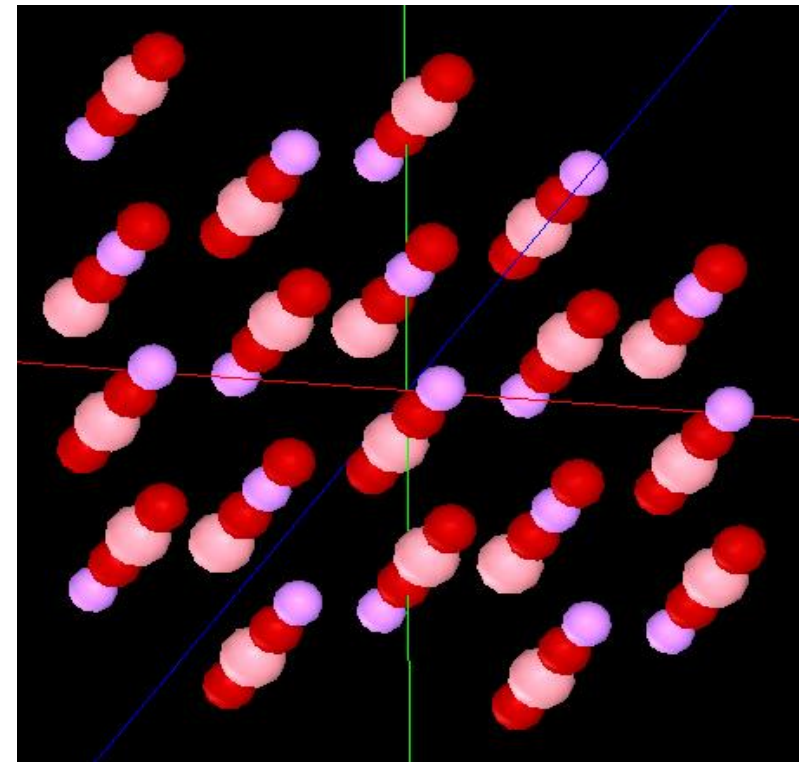
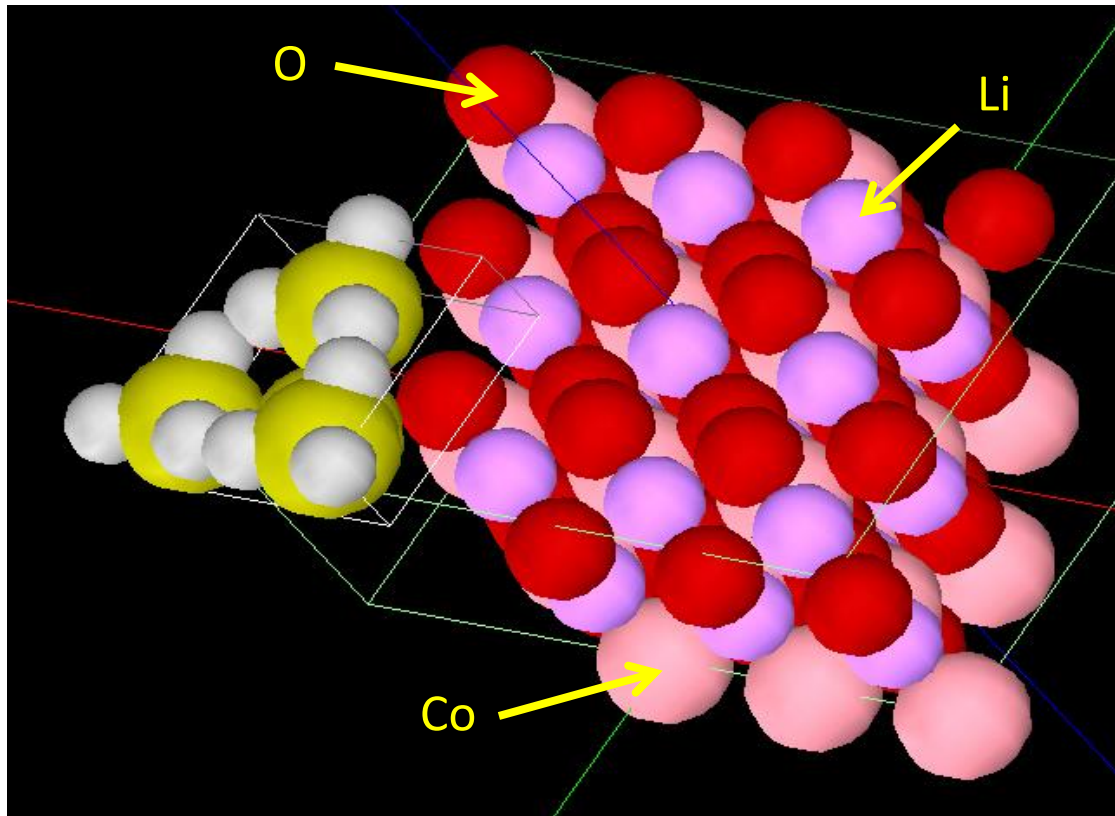


DFTB

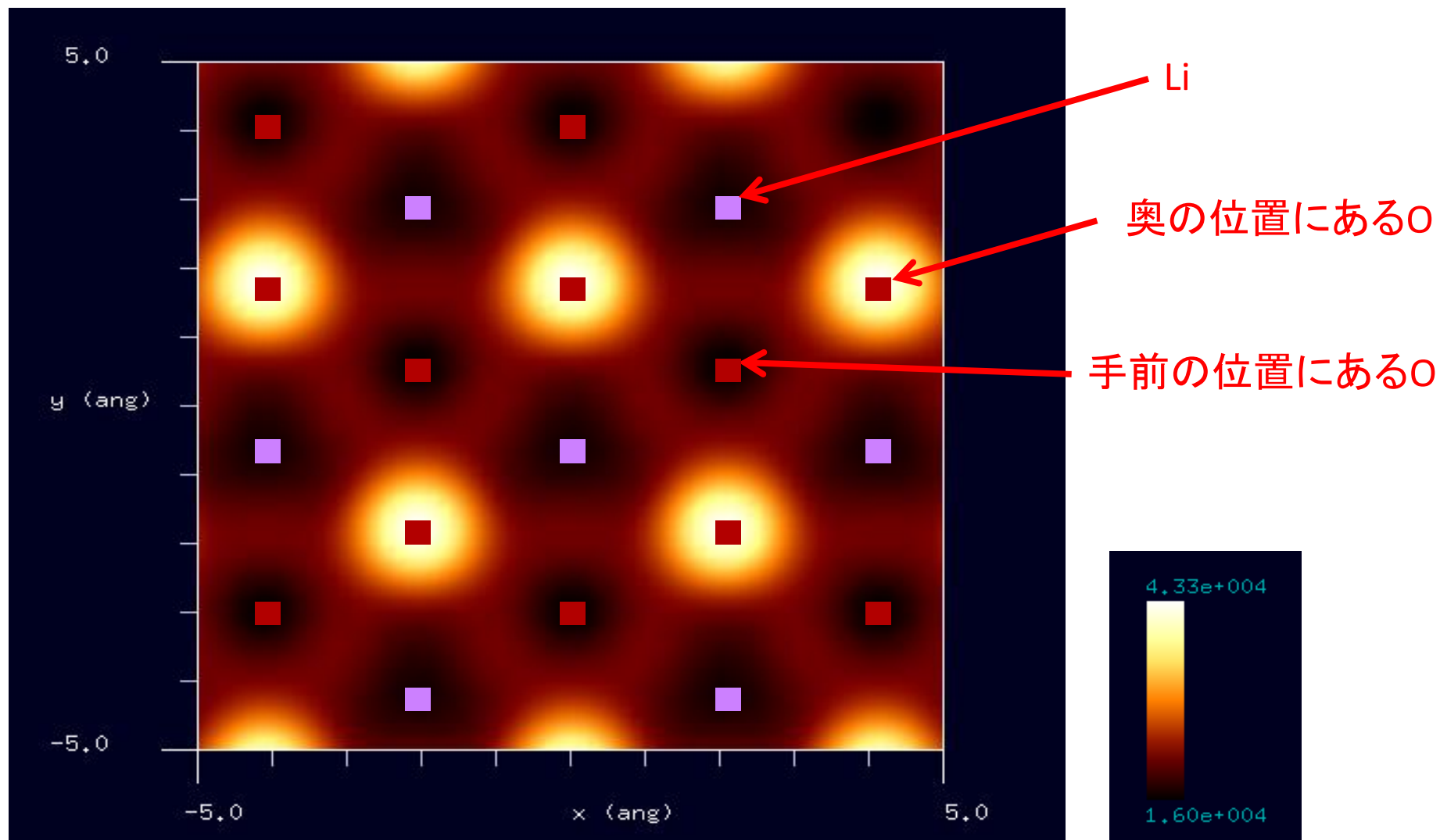
LiCoO_2 (リチウムイオン電池の正極活物質)

水素終端されたシリコン探針を使用
三方晶(空間群番号:166)
(001)面

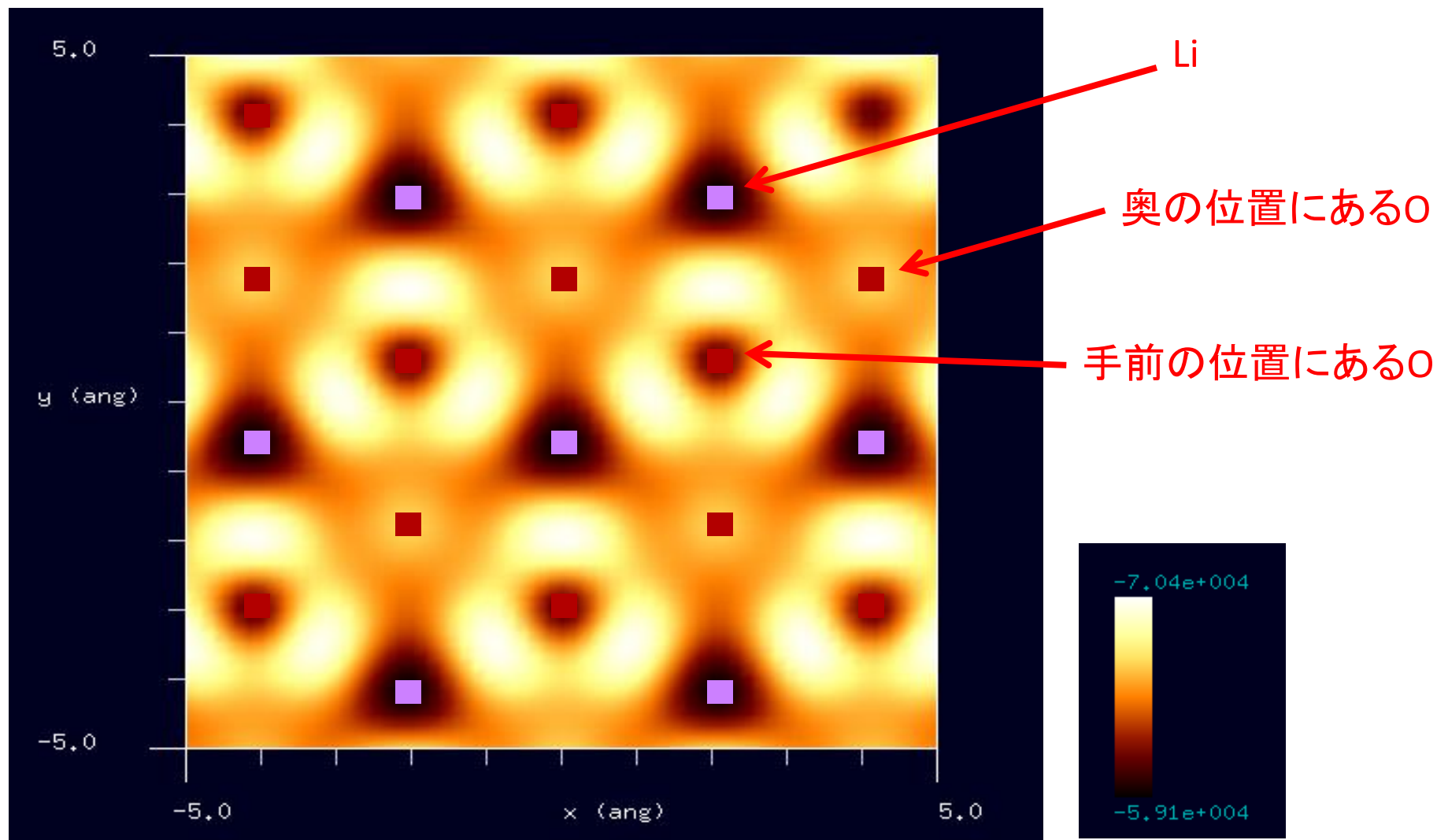
空間群番号や格子定数が分かっているならば、
SetModelでどのような結晶形状データも作成可能です



STM画像: 印加電圧1V, 探針と試料の最短距離1.3 Å
最大電流 4.33×10^4 nA、最小電流 1.60×10^4 nA



STM画像: 印加電圧-1V, 探針と試料の最短距離1.3 Å
最大電流 -5.91×10^4 nA、最小電流 -7.04×10^4 nA

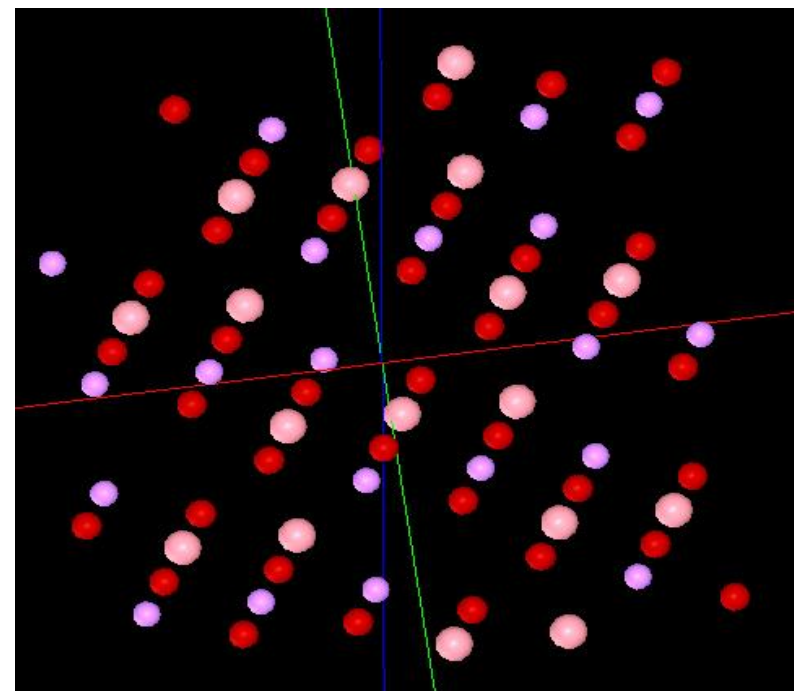
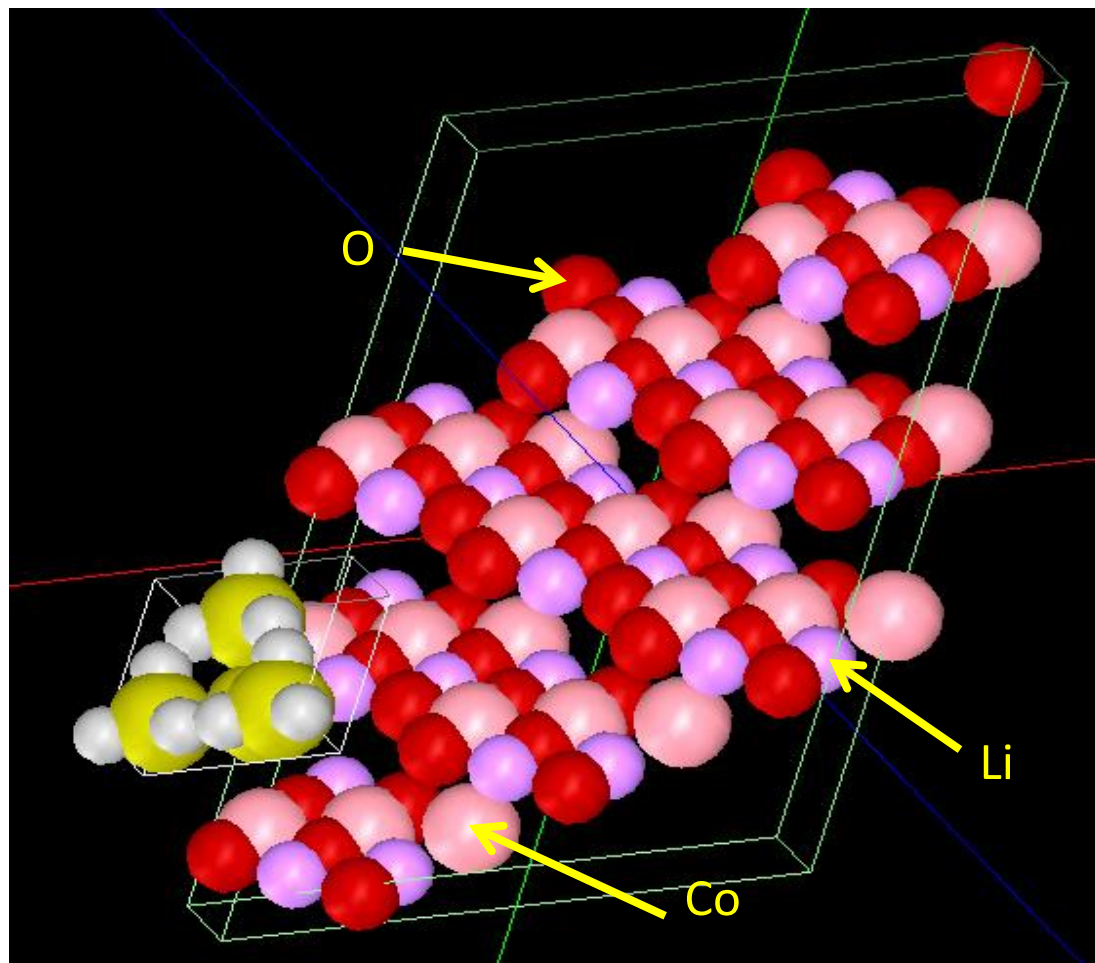


DFTB

LiCoO_2 (リチウムイオン電池の正極活物質)

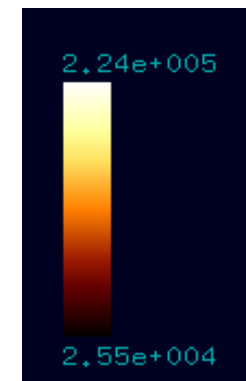
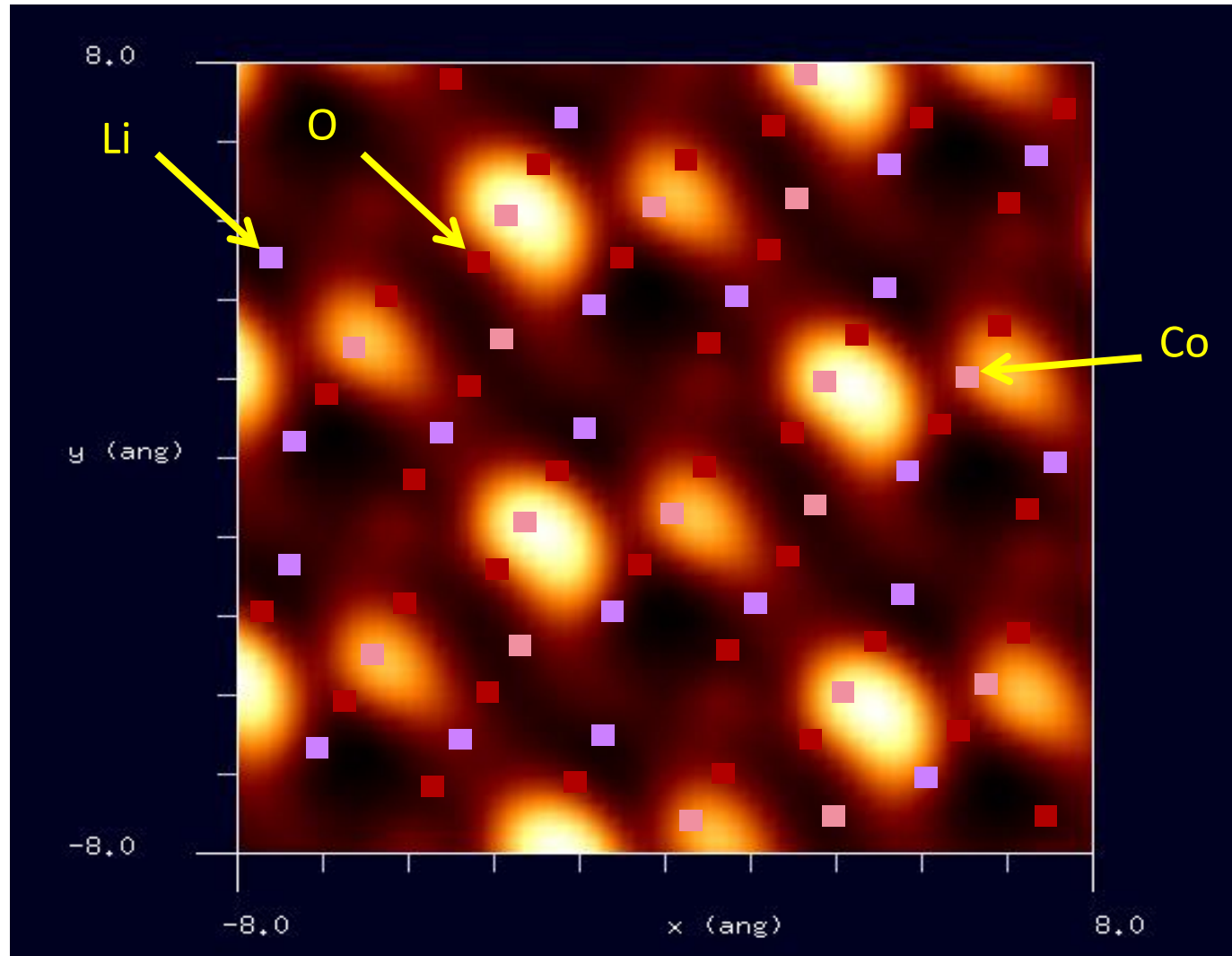
水素終端されたシリコン探針を使用
三方晶(空間群番号:166)
(111)面

同じ結晶でも、劈開面が異なると、表面の構造は大きく変わります



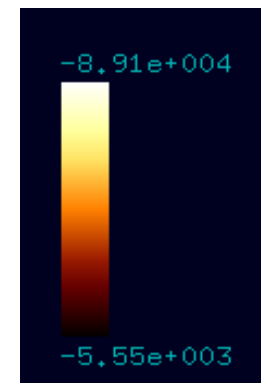
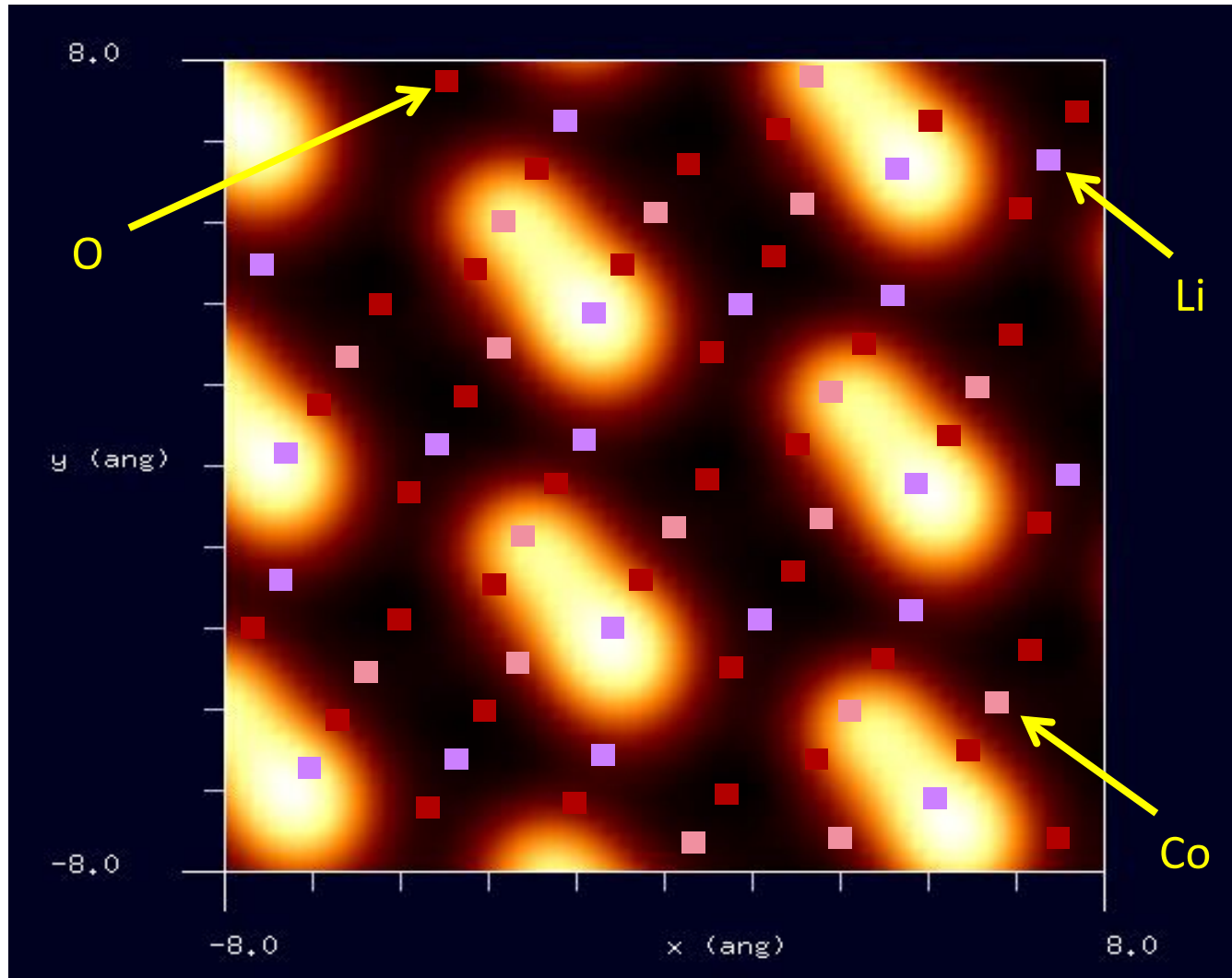
STM画像: 印加電圧1V, 探針と試料の最短距離1.2 Å
最大電流 2.24×10^5 nA、最小電流 2.55×10^4 nA

STM像は、印可電圧
の正負によって大き
く変化することがあり
ます



STM画像: 印加電圧-1V, 探針と試料の最短距離2.2 Å
最大電流 -5.55×10^3 nA、最小電流 -8.91×10^4 nA

STM像は、印可電圧
の正負によって大き
く変化することがあり
ます



【DFTB】リチウムイオン電池の正極活物質 LiMn_2O_4 粒子のSTM画像

シミュレートモデル

探針: Si_4H_9 探針

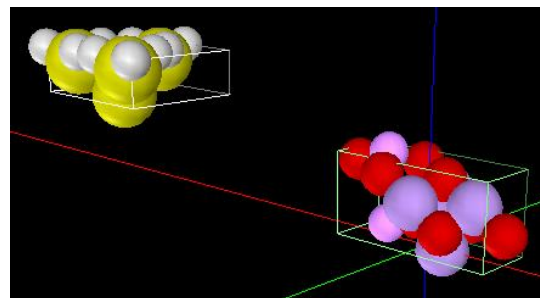
試料: LiMn_2O_4 (111) 表面 (Li 終端)

スキャンエリア: $20 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$

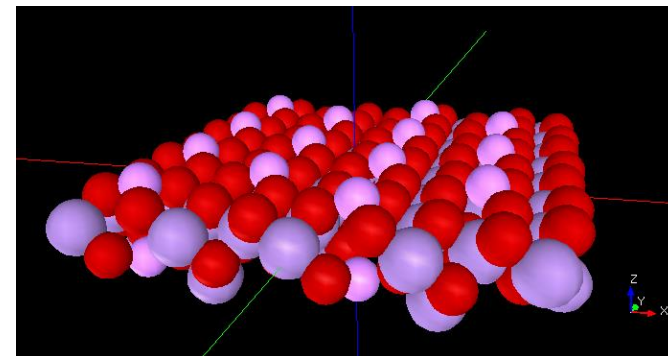
スキャンモード: Constant current STM

探針バイアス: +1.0 V

電流値: 10 nA

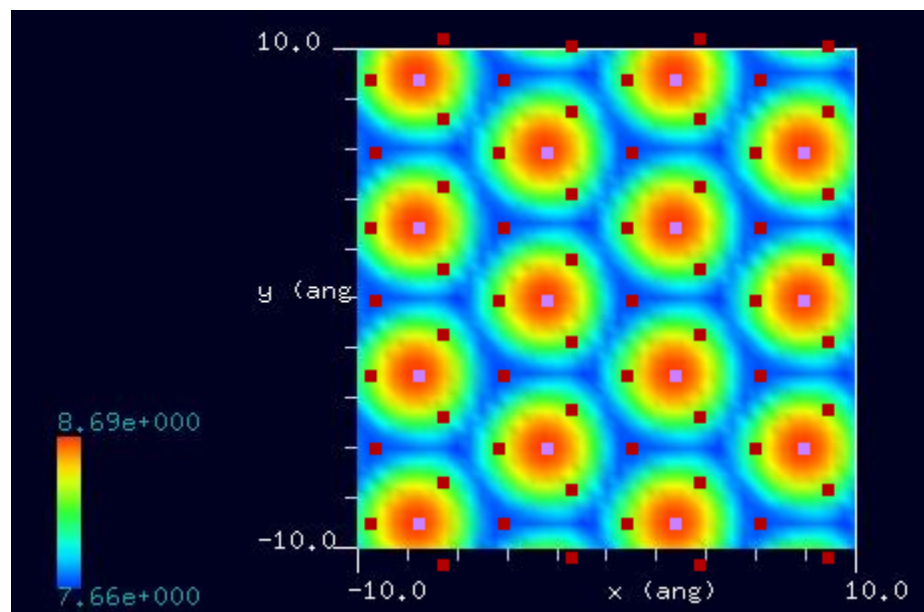


●: 酸素、●: リチウム、
●: マンガン、
●: シリコン、●: 水素



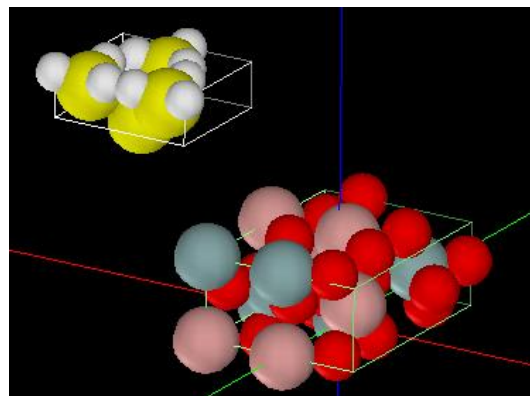
周期的境界条件を課した
Li 終端モデル

計算結果

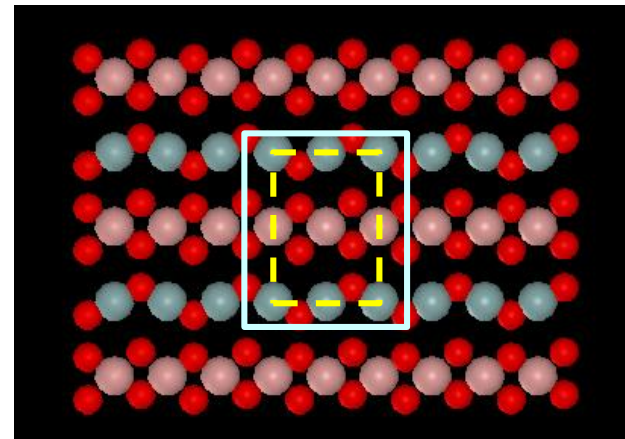


【DFTB】透明導電性フィルム(ITO)のconstant current STMシミュレーション

シミュレートモデル

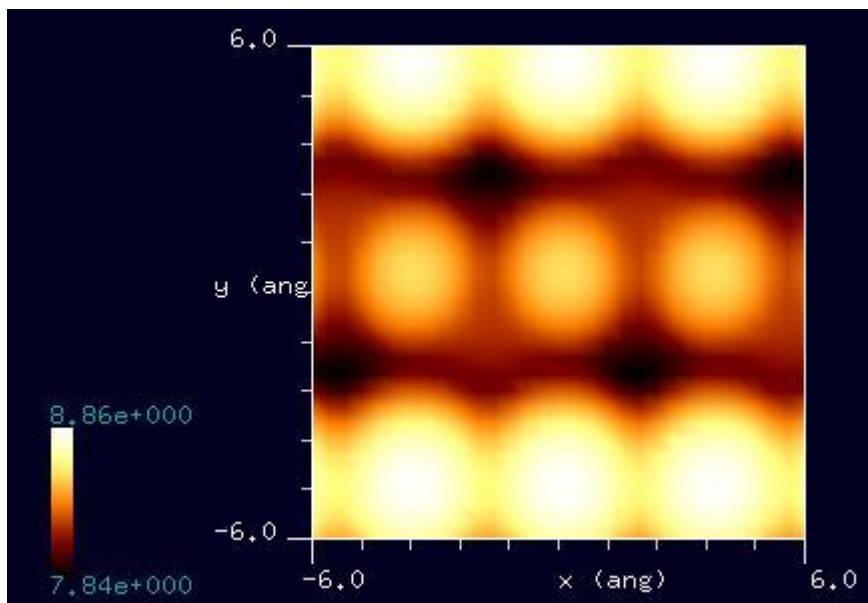


探針: Si_4H_9 探針
試料: $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (110) 表面
スキャンエリア:
12 Å × 12 Å
スキャンモード:
constant current,
探針バイアス: +1.0 V
電流値: 10 nA



最表面の原子配置

黄色枠は単位格子。水色枠はスキャンエリア。



Sn原子の位置が最も高く、
In原子の位置はやや低く現れた。

DFTBを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

- 周期的境界条件下で、リチウム電池、透明電極等の材料の結晶のSTM像をÅオーダーで求めることができます
- リチウムイオン電池の電極上に、別の金属原子や化合物分子が付着した様子も、シミュレーションできます
- グラファイト層間にリチウム原子が配置された様子もシミュレーション可能です
- SetModelにより、ほとんどあらゆるデバイス物質の結晶の形状データを作成できます

今後の開発予定

μm オーダーの系でのKPFMシミュレーションを要望する声が多い

(具体例)基板: SiO_2 , SiC , Cu

基板の上に乗せるもの: グラフェン(単層、二層、多層)、 Pt

探針: Rh (ロジウム)コートされたもの

メゾスコピックな系でのKPFMシミュレーションを行いたい
DFTBソルバは、 nm オーダーなので実現は難しい



マクロKPFMシミュレータの開発

過去に、このようなソフトウェアを企画し、諸般の事情で途中で開発を中止してしまった経緯があり

境界要素法と古典電磁気学の理論を組み合わせて実現

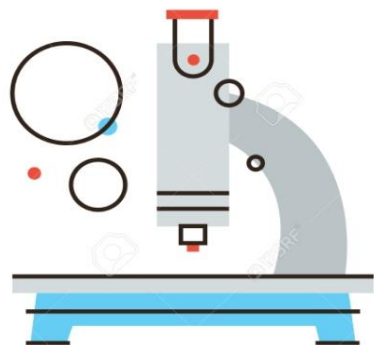
開発途中のプログラム・ソースコードが残っているので、これを利用して開発を再開させることも可能

6か月から10カ月程度の開発期間が必要

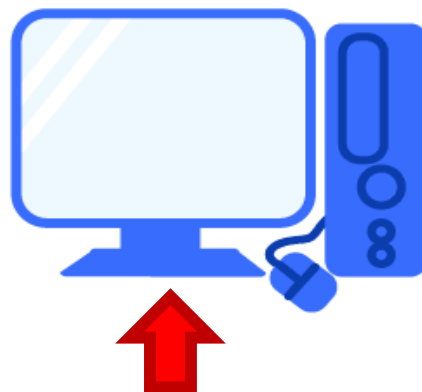
SPMシミュレータのバンドル販売方法について

- SPM実験装置をお買い上げの顧客に、SPMシミュレータの実行ファイルを収めたDVD-ROMを同時提供します
- SPM実験装置ユーザーは、すぐに、お手元のWindowsパソコンにSPMシミュレータをインストールして使用できます
- ライセンスもインターネットで簡単に登録できます

- SPMシミュレータを使えば、SPM実験装置で得られた生データを、お手元のWindowsパソコン上でデジタル処理できます
- シミュレーション計算もWindowsパソコン上で簡単操作できます



SPM実験装置



Linux, GPUにも対応しています
(ただし、Linuxにはグラフィックユーザーインターフェースが付属していません)

SPM実験装置のすぐそばのPCにSPMシミュレータをインストール