

応用物理学会関西支部主催

2018年度 関西薄膜・表面物理セミナー

2018年11月23日(金)-24日(土)

京都府立ゼミナールハウス あうる京北

- 講演会場や宿泊室ではインターネットは使えません。本館には WiFi があるので少量の通信は可能です。
- 懇親会は夕食に引き続いてお食事会場で開始したのち、別館に移動して続きます。別館の会場は 503 と 504 を合わせた部屋です。504 は助教の宿泊室と兼用になっていますので、懇親会は 22:00 からは 503 室のみ、もしくはラウンジに移動していただきます。
- 鍵キーパーは部屋割り表の K マークで示しています。

プログラム

1日目: 11月23日(金)

●講演会【総合ゼミナール室(ホール)】

13:30-13:35 開会 世話人からの挨拶

セッション1 (13:35-14:35)【表面電気特性・光応答・機械特性(1)】(座長: 濱田幾太郎)

13:35-13:55 **塗布型および蒸着型 C8-BTBT 有機薄膜トランジスタ評価**

(20分) 京大工 呂楚陽、小林圭、山田啓文

13:55-14:15 **時間分解ケルビンプローブフォース顕微鏡による有機薄膜トランジスタにおける**

(20分) **キャリア挙動評価**

京大院工 武下将大、院南皓一、横町伝、小林圭、山田啓文

14:15-14:35 **原子間力顕微鏡を用いた Ru 二核錯体の電流ヒステリシスと化学構造の相関**

(20分) 阪大理、Kyulux、中大理工 村松拓実、大塚洋一、西嶋知史、阪本怜央、
小澤寛晃、芳賀正明、松本卓也

●休憩 14:35-14:55 (20分)

セッション2 (14:55-16:15)【表面電子状態・光応答・機械特性(2)】(座長: 稲垣耕司)

14:55-15:15 **探針増強ラマン分光法を用いたカーボンナノチューブの光学活性評価**

(20分) 阪大院工 大川建二郎、高山正浩、赤井恵、齋藤彰、桑原裕司

15:15-15:35 **プラズモン増強効果によるグラフェン電極を用いた有機太陽電池素子の高効率化**

(20分) 阪大院工 渡邊晋大、桑原裕司

15:35-15:55 **FDTD 法を用いた人工モルフォ発色体の原理追求**

(20分) 阪大院工、阪府大院工、理研、SPring-8 山下和真、吹原緑、平井義彦、
桑原裕司、齋藤彰

15:55-16:15 **走査型熱振動顕微鏡法を用いた表面下ナノ構造を有する高分子薄膜のヤング率測**

(20分) **定**

京大工 戸野博史、小林圭、木村邦子、山田啓文

●休憩 16:15-16:35 (20分)

セッション3 (16:35-17:45)【表面原子構造(1)】(座長: 木崎栄年)

16:35-16:55 原子間力顕微鏡による Si(110)-(16x2)再構成表面におけるステップ端の高分解
(20分) 能観察

阪大工、兵庫工 山本達也、和泉遼、松本克春、内藤賀公、李艶君、菅原康弘、
三木一司

16:55-17:15 TiO₂(110)表面のステップにおける AFM/KPFM 測定

(20分) 阪大院工 宮崎雅大、温煥飛、張全震、安達有輝、内藤賀公、李艶君、菅原康弘

17:15-17:45 Cu 表面に吸着した NO の水素結合誘起解離と多量体形成の第一原理計算

(30分) 阪大院工、ホーチミン市工科大 T. N. Pham、杉山将啓、F. Muttaqien、

S. E. M. Putra、稲垣耕司、D. N. Son、○濱本雄治、濱田幾太郎、森川良忠

- 夕食-懇親会【本館(4F)お食事会場】 18:00-20:15
- 懇親会【別館 503+504】 20:15-22:00
- 懇親会 2 次会以降【別館 503 またはラウンジ】 22:00-
- お風呂 (利用可能時間帯)
【本館大・中浴場、別館そば浴場】 16:30-22:00(22:15 閉場)
【別館シャワー室、ユニットハウス内シャワー室】 終夜可能

2 日目: 11 月 24 日 (土)

- 朝食【本館(4F)お食事会場】 8:00-8:45

- 講演会【総合ゼミナール室 (ホール)】

セッション4 (9:00-9:40)【表面原子構造(2)】(座長: 濱田幾太郎)

9:00-9:20 Au(110)-(1x2)表面における CuPc の吸着状態

(20分) 京大院理 高橋優樹、越田裕之、奥山弘、八田振一郎、有賀哲也

9:20-9:40 In/Si(111)表面における金属内包フタロシアニンのサブモノレイヤー成長過程

(20分) 京大院理 綾遥奈、八田振一郎、奥山弘、有賀哲也

- 休憩 9:40-10:00(20分)

セッション 5 (10:00-11:30) 【表面計測法・電子状態解析】 (座長: 濱本雄治)

10:00-10:20 **探針振動を利用した時間分解静電気力顕微鏡**

(20分) 阪大院理 梶本健太郎、荒木健人、大塚洋一、大山浩、松本卓也

10:20-10:50 **共振器パラリトン形成下における一重項分裂ダイナミクス**

(30分) 京大院理 高橋翔太、渡邊一也

10:50-11:10 **Si(111)表面上の In 単原子層金属の形成と電子状態**

(20分) 京大院理 寺川成海、八田振一郎、奥山 弘、有賀哲也

11:10-11:30 **ルチル型 TiO₂(110)表面上の吸着酸素原子の電荷状態の解明**

(20分) 阪大院工 安達有輝、温煥飛、張全震、宮崎雅大、内藤賀公、李艶君、菅原康弘

11:30- 閉会

● 記念撮影【別館前または北広場】

12:30頃 解散

塗布型および蒸着型 C₈-BTBT 有機薄膜トランジスタ評価

京大工¹ ○呂楚陽¹、小林圭¹、山田啓文¹

E-mail: lcy@piezo.kuee.kyoto-u.ac.jp

近年、有機薄膜トランジスタ (OTFT) がフレキシブル性、安価で簡単な作製プロセス等の特徴から多くの研究者の注目を集めている。現状の有機薄膜トランジスタは移動度があまり高くなく、界面障壁や電荷トラップ等の問題の解決と性能の向上が期待されている。低分子を用いた有機薄膜トランジスタは作製プロセスによって (真空) 蒸着型と塗布型に分けられる。蒸着型は膜の均一性がよく、また膜厚を調整しやすい特徴があるのに対し、塗布型においては非常に高い移動度がしばしば報告されている。本研究では、先行研究において蒸着型と塗布型の両方の OTFT が作製可能であることが報告されている C₈-BTBT[1]を有機活性層として用いて OTFT を作製し、作製プロセスおよびプロセス条件とデバイス性能との相関を調べた。C₈-BTBT についてはアルキル鎖部分がアクセス抵抗を形成することが報告されていることから[1]、原子力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) を使ってチャンネル部分の層数を評価し、またケルビンプローブ力顕微鏡 (Kelvin-probe Force Microscopy: KFM) を用いてアクセス抵抗を評価した。また、自己組織化単分子膜や UV オゾン洗浄などの酸化膜表面処理がデバイスの性能に大きく影響することから[2]、酸化膜表面処理とデバイス性能の相関についても評価を行った。

有機分子 C₈-BTBT を使ったボトムゲートボトムコンタクト型有機薄膜トランジスタを対象に AFM と KFM の同時測定を行った。真空蒸着と塗布 (キャストおよびスピコート) により薄膜を作製し、膜厚 (30nm~70nm) とデバイス性能との相関を調べた。また、塗布型のデバイスについては、Si 酸化膜表面のヒドロキシ基 (-OH) が電荷トラップとなることが知られているため、UV 照射時間とデバイスの性能との相関を調べた。図 1 は、蒸着型 C₈-BTBT (膜厚 60nm) の OTFT デバイスの表面形状像と表面電位像 (ドレイン:-2V、ソース: 接地)。

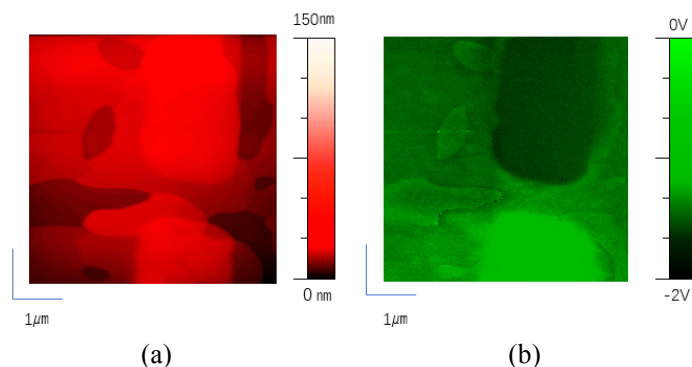


図 1: (a) C₈-BTBT 蒸着型 OTFT の表面形状像 (a) および表面電位像 (b)

参考文献 :

- [1] Y. Yamagishi, K. Kobayashi, K. Noda, and H. Yamada, Appl. Phys. Lett. **108**, 093302 (2016).
- [2] W. Wei, C. Yang, J. Mai, Y. Gong, L. Yan, K. Zhao, H. Ning, S. Wu, J. Gao, X. Gao, G. Zhou, X. Lu, and J.-M. Liu, J. Mater. Chem. C **5**, 10652-10659 (2017).

時間分解ケルビンプローブフォース顕微鏡による 有機薄膜トランジスタにおけるキャリア挙動評価

京大院工 ○武下将大、院南皓一、横町伝、小林圭、山田啓文

E-mail: m.takeshita@piezo.kuee.kyoto-u.ac.jp

有機材料の特徴である軽量、低コスト、フレキシブル、プリンタブルなどといった特性を生かした有機薄膜トランジスタ(OTFT)を中心とする有機デバイスに関する研究がなされている。このようなデバイスの高性能化のために有機薄膜におけるキャリアの注入・蓄積・輸送などのダイナミクスを微視的に解明することが重要である。今回、OTFTだけでなく有機薄膜太陽電池におけるドナー材料としても用いられる3-ヘキシルチオフェン(P3HT)を用いて塗布プロセスによりOTFTを作製し、時間分解ケルビンプローブ原子間力顕微鏡(tr-KPFM)を用いて過渡的なキャリア分布の評価を試みた結果について報告する。

厚さ300 nmの酸化膜を有するSi基板上にチャンネル幅、チャンネル長ともに約2 μm のAu/Cr電極対をフォトリソグラフィにより作製し、P3HTのトルエン溶液(0.1 wt%)をスピコート後、大気中でアニーリング処理を行った。こうして作製したボトムコンタクト型OTFTに対し、ソース電極を接地した状態でドレイン電極に-2 Vを印加した状態で周波数変調(FM)KPFMを用いて表面電位像、表面電位像を取得した。(図1)またソース・ドレインを接地した状態でゲートにパルス電圧を打ち込みチャンネル上のある点においてtr-KPFMにより過渡的なキャリア分布変化に伴う表面電位の変化を測定することができた。(図2)この結果からチャンネル上における表面電位は注入・蓄積・排出の過程により変化していることが示唆される。講演においてはこの過渡応答の詳細について議論する。

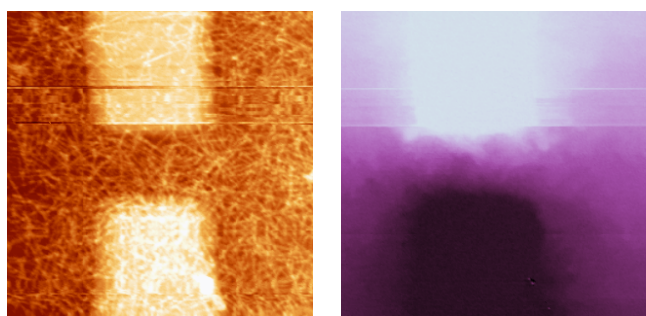


図1:高分子有機薄膜トランジスタ AFM 像
(左) 表面形状像 (右) 表面電位像

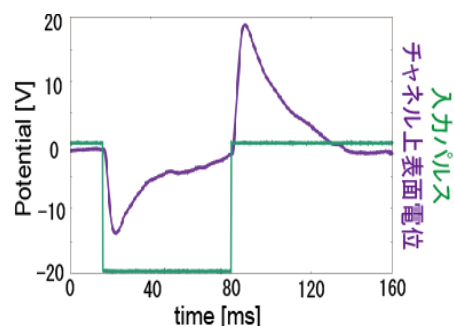


図2:チャンネル上における
OTFTの過渡応答

参考文献

- [1] 山岸ほか, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 15a-2N-2 (2015)
- [2] 山岸ほか, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 20a-W631-7 (2016)

原子間力顕微鏡を用いた Ru 二核錯体の 電流ヒステリシスと化学構造の相関

阪大理¹, Kyulux², 中大理工³ 村松拓実¹, 大塚洋一¹, 西嶋知史¹, 阪本怜央¹,
小澤寛晃², 芳賀正明³, 松本卓也¹

E-mail: muramatsut17@chem.sci.osaka-u.ac.jp

これまでに、電流ヒステリシスやスイッチング特性、整流性を示す金属錯体分子が報告されてきた。この特徴的な電気特性の発現には、非線形な電流-電圧(I-V)特性が重要な役割を果たす。我々のグループでは、SAM 修飾されたダブルジャンクション型ナノ電極と Ru 単核錯体を用いた系において、非線形な I-V 特性が発現し、閾値をもつ I-V 特性を得るためには、電極と分子の準位のアラインメントと電極-分子間の弱い相互作用が必要であることを報告した。さらに、閾値の温度依存性がないことから、この I-V 特性がトンネリング伝導に起因するものであることを報告した[1]。一方で、分子内に二つの金属中心をもつ二核錯体の電子状態は、架橋配位子の構造に大きく影響される[2]。デザインされた架橋配位子を用いることで、上記のような特徴的な電気特性の発現が期待できる。本発表では、Ru 二核錯体の電流ヒステリシスと架橋配位子の構造との相関、伝導機構の検討結果を報告する。

電流ヒステリシスが観測された Ru 二核錯体(Ru-N)の構造を図 1 に示す。単分子膜は ITO 基板を錯体溶液に浸漬して作製した。導電性探針原子間力顕微鏡による電気計測は、白金探針を使用し、乾燥窒素雰囲気下でおこなった。電極間の電場変調に対する電流ヒステリシスを調べるため、三角波電圧を印加し、I-V 特性を計測した。測定結果を図 2 に示す。非線形で非対称な I-V 特性が得られた。また、電圧の掃引速度の増加に伴って負電圧側での電流ヒステリシスが大きくなることがわかった。パルス電圧に対する電流の応答特性を計測したところ、Ru-N は明確な ON、OFF 状態をとることがわかった。本結果は、外部変調電場に対する二核錯体分子の分極緩和が、電流ヒステリシスの発現に影響することを示唆する。講演では、架橋配位子の構造が異なる二核錯体の測定結果との比較も合わせて報告する。

参考文献

- [1] S. Nishijima et al., *Nanotechnology* **29**, 245205 (2018).
- [2] T. Nagashima et al., *Chem. Eur. J.* **22**, 1658 (2014).



図 1 Ru-N の化学構造

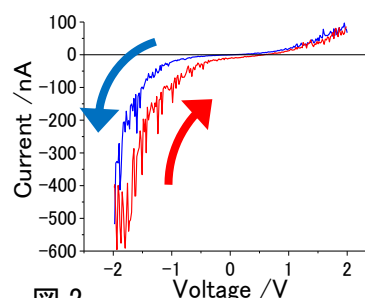


図 2 Ru-N の電流ヒステリシス

探針増強ラマン分光法を用いた

カーボンナノチューブの光学活性評価

阪大院工 ○大川建二郎, 高山正浩, 赤井恵, 齋藤彰, 桑原裕司

E-mail: okawa@ss.prec.eng.osaka-u.ac.jp

カーボンナノチューブ(carbon nanotube: CNT)は炭素原子が蜂の巣構造をとるグラフェンシートを円筒状に丸めた物質であり、その特異な性質から広く研究が行われてきたが、光学活性についてはほとんど研究が行われていない。CNT は、らせん構造によりアームチェア型・ジグザグ型・キラル型に大別され、キラル型のみ光学活性を有することが理論的に予想されているが、単一 CNT の光学活性を実験的に評価した研究は未だ存在しない。我々は、STMをベースとした探針増強ラマン分光システム(tip-enhanced Raman spectroscopy: TERS)に、1/4 波長板を組み込むことで左右円偏光を入射可能なシステムを構築した[1]。これにより、左右円偏光入射時のラマンシグナルの強度差、ラマン光学活性を光の回折限界を超えたナノスケールの空間分解能で評価することが可能となる。我々は、清浄 Ag(111)上に付着させた CNT について、STM による高空間分解能像並びに左右円偏光入射時の TERS スペクトルの同時取得を行い、炭素原子の六員環構造の振動に起因する G-band の強度差を読み取ることで、らせん構造と光学活性の相関について評価を行っている。本発表では、2つの CNT について相関を観測することに成功した(図 1,2)ので、我々のシステムや評価手法も含め詳細に報告する。

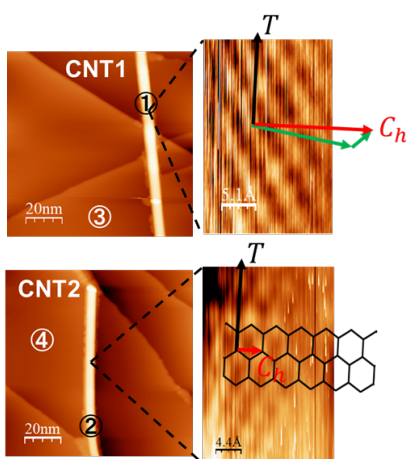


図 1. CNT の表面形状像

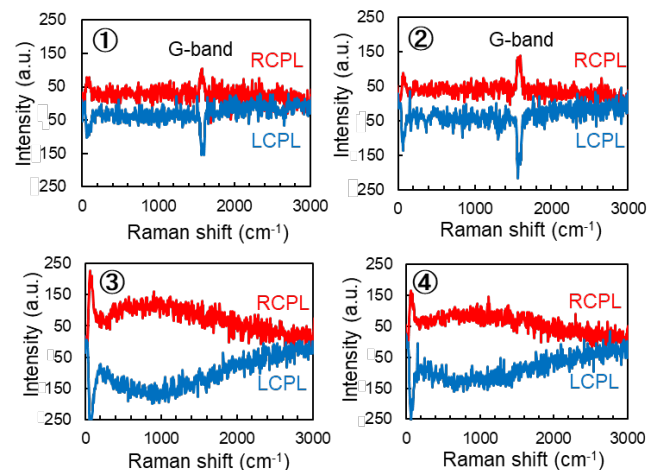


図 2. 図 1①-④上で取得した Near-field スペクトル

[1] Songpol Chaunchaiyakul 2016 年度大阪大学大学院工学研究科精密科学・応用物理学専攻 博士論文

プラズモン増強効果によるグラフェン電極を用いた

有機太陽電池素子の高効率化

阪大院工 渡邊晋大， 桑原裕司

E-mail: watanabe@ss.prec.eng.osaka-u.ac.jp

クリーンエネルギーの一つであり、資源量が膨大である太陽光を利用できる太陽電池として、基板に柔軟材料であるプラスチックを使い、有機材料を用い塗布プロセスで作製できることが特徴である有機薄膜太陽電池(Organic Photovoltaics: OPV)に注目が集まっている。OPV に用いられる透明電極は酸化インジウムスズ(Indium Tin Oxide: ITO)を用いることが主流であるが、インジウム埋蔵量の乏しさ、厳しい処理要件、および金属酸化物の脆い性質のため、コスト、物理的構造および機械的柔軟性が重要な用途に ITO を使用するには、大きな制限が課せられるため、新たな透明電極が必要とされている。グラフェンは炭素の一形態であり、原子一層からなる二次元薄膜物質であり、電子的、機械的、光学的特性の面で優れている。そこで我々はグラフェンを透明電極として用いた OPV を作製した。さらに太陽光スペクトルのピーク波長である 520 nm において高い電場増強効果を示す金ナノ粒子を組み込むことによってプラズモン OPV を作製し、金ナノ粒子を組み込んだ素子と組み込んでいない素子を作製し両者を比較することで検証・評価を行った。まず真空還元法にてシート抵抗と透過率が異なる 4 種類のグラフェン電極を作製した。次にそれを用い構造が (Graphene/ZnO/P3HT:PCBM/Ag) である逆型 OPV を作製し、4 種類の素子のエネルギー変換効率(Power of efficiency : PCE)を比較した。最後に4種類の中で一番 PCE が高い素子に金ナノ粒子を組み込み、金ナノ粒子がある素子と金ナノ粒子がない素子の性能を比較した。講演では、研究経過を発表し、今後の展望を議論したい。

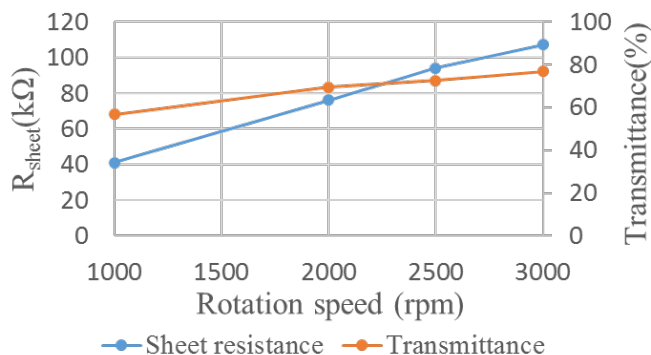


図 1. グラフェン電極のシート抵抗透過率の関係

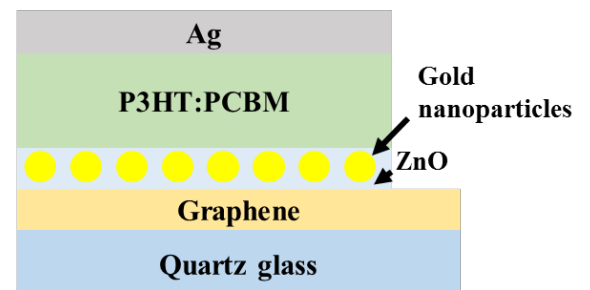


図 2. プラズモン OPV の構造図

FDTD 法を用いた人工モルフォ発色体の原理追求

阪大院工¹, 阪府大院工², 理研 SPring-8³

山下和真¹, 吹原緑¹, 平井義彦², 桑原裕司^{1, 3}, 齋藤彰^{1, 3}

E-mail: yamashita@ss.prec.eng.osaka-u.ac.jp

構造色は広く一般に見られ（シャボン玉や CD 裏面等）、色素でなくナノ構造により色を発現する。中南米に生息するモルフォ蝶（図 1）も一例で、鮮やかな青色を示す。しかしこの蝶は、干渉色ながら虹色でなく広角に青い、一見矛盾した性質を持っており、その原理を解明すべく精力的に研究が行われてきた。その結果、モルフォ発色の秘密は、規則性と不規則性（乱雑さ）を併せ持つ鱗粉のナノ構造にあることがわかってきた^[1]。



図 1 モルフォ蝶

我々は以前、このナノ構造から人工的なパラメータ抽出を行い、モルフォ発色体の実証・実現に成功した^[2]。その構造は、特定の乱雑構造を掘った基板の上に多層膜を蒸着したものである。しかし当初のプロセスでは、成膜の都合上、平坦で硬い基板上で作製する必要があり、適用範囲が限られた。そこで応用性向上のため、ナノインプリント技術により、発色体をフレキシブルフィルムで作製し^[3]、大面積化にも成功した（図 2）^[4]。これらにより、自由形状面へ応用が広がり、実用化へ大きく前進した。

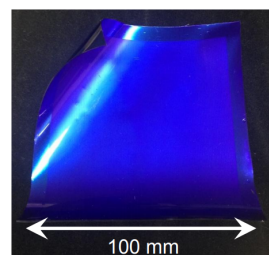


図 2 大面積フレキシブルフィルム

このようにモルフォ発色体の研究は応用の域にあるが、解析法の進展に伴い、実は人工発色体の原理には深刻な謎があることがわかってきた（3次元乱雑さで成立するモルフォ発色が2次元乱雑さで再現できたこと等）。そこで、FDTD（Finite-difference time-domain; FDTD）法を用いて謎の解明を試みた（FDTD法は、時・空間を差分化しマクスウェル方程式を数値的に解く手法で、複雑なナノ構造に対しても光学特性を調べられる）。解析の結果、2次元の乱雑さでモルフォ発色を再現できるメカニズムに加え、作製過程で加工溝への側壁蒸着が果たす役割等、種々の事項が明らかとなりつつある。こうした人工構造への解析・理解の進展は、ナノ加工・設計への新たな指針を示す重要な援用ツールとなる。

参考文献

[1] S. Kinoshita et al., *Forma* 17, 103–121 (2002).

[2] A. Saito, in “Structural Colors in Biological Systems”, ed. S. Kinoshita, S. Yoshioka, Osaka Univ. Press (2005) p.287-295.; A. Saito, in “Biomimetic Photonics”, ed. O. Karthaus, Taylor & Francis Publisher (2012) p.96-115, 226-242.

[3] A. Saito et al., *Proc. SPIE*, 10162, Article No. 101620U (7 pages) (2017).

[4] A. Saito et al., *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 31, 113-119 (2018).

走査型熱振動顕微鏡法を用いた 表面下ナノ構造を有する高分子薄膜のヤング率測定

京大工¹, ○戸野 博史¹, 小林 圭¹, 木村 邦子¹, 山田 啓文¹

E-mail: h.tono@piezo.kucee.kyoto-u.ac.jp

近年の原子間力顕微鏡を用いた表面下構造可視化技術の進展により[1-3]、表面下数百ナノメートルにある構造物を、非破壊・高分解能で可視化することが可能となり、今後さまざまな分野への応用が期待されている。一方で、その可視化メカニズムについては依然明らかとはなっていない。これまでの研究により、表面下構造可視化像とカンチレバーの接触共振スペクトルとの間の関係が明らかとなっており[2,3]、埋め込んだナノ粒子の硬さに応じて、粒子直上でのカンチレバーの接触共振周波数(f_c)のシフトの大きさおよび方向が変化すること、また、検出感度は、ナノ粒子および基板の硬さの両方が関係していることが判明している[4]。本研究では、Si 基板にナノ構造物としてポリスチレン（以下 PS）ナノ粒子を堆積した試料を作製し、走査型熱振動顕微鏡法 (STNM) [3]を用いて接触共振スペクトルマップによるナノ粒子可視化実験を行い、測定領域の各点における接触共振周波数から Hertz 理論を用いて算出した試料のヤング率について調べた。

図 1 に STNM の構成および試料の概略図を示す。Si 基板上に粒径約 50 nm の PS 粒子を堆積し、その上から約 200 nm 厚のフォトポリマー膜を堆積した試料および Si 基板上に粒径約 100 nm の PS 粒子を堆積し、その上から約 200 nm 厚のフォトポリマー膜を堆積した試料を用いた。カンチレバー (f_c : 約 95 kHz) を試料表面に接触させ、走査領域の各ピクセル (128×128) 上でカンチレバーの熱振動スペクトルを測定した。図 2 に、得られた f_c 像を示す。図 2 中の A は可視化された PS 粒子、B は粒子のない点を示す。図 3 は、点 A、B で得られたスペクトル (赤: A、青: B) を示す。PS 粒子直上のスペクトル (赤) は、粒子のない点のスペクトル (青) に比べて、 f_c が低い方向にシフトしていることがわかる。得られた接触共振周波数から Hertz 理論を用いてヤング率を算出すると、粒子が存在するところとしないところではヤング率に違いがみられた。このことから、粒子直上において測定される試料の弾性率は、粒子が存在しないところにおいて測定された弾性率に比べて低くなることが分かり、試料の弾性率の違いから薄膜の内部構造に関する情報が得られることが示唆された。

参考文献

- [1] K. Kimura, *et al.* Ultramicroscopy, 133, 41 (2013).
- [2] K. Kimura, *et al.* Nanotechnology, 27, 415707 (2016).
- [3] A. Yao, *et al.*, Sci. Rep. 7, 42718 (2017).
- [4] 野坂他、2018 年 65 回応用物理学会春季学術講演会、19p-F210-7.

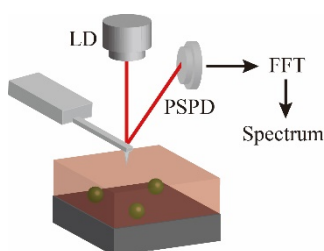


Fig. 1: Schematic of sample structure and experimental setup of scanning thermal noise microscopy (STNM).

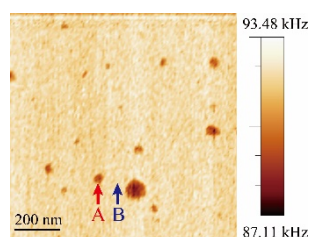


Fig. 2: Contact resonance frequency (f_c) image of a photopolymer film with buried polystyrene nanoparticles.

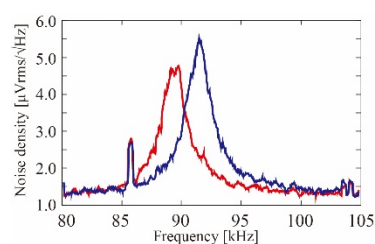


Fig. 3: Contact resonance spectra measured at the positions indicated by the arrows in Fig. 2.

原子間力顕微鏡による Si (110)-(16x2) 再構成表面における ステップ端の高分解能観察

阪大工¹, 兵庫工² ○山本 達也¹, 和泉 遼¹, 松本 克春¹, 内藤 賀公¹,
李 艶君¹, 菅原 康弘¹, 三木 一司²

E-mail:u054349j@ap.eng.osaka-u.ac.jp

Si(110)清浄表面上には(16x2)表面再構成が形成される。(16x2)再構成は Si(110)面上に広範囲で形成される唯一の表面再構成であり、単原子ステップで隔てられた上部テラスと下部テラスが 5nm 周期で交互に並んでいる構造をしている。また、各テラスの上には五員環のペアがジグザグに並んでいることが STM の研究[1]によってわかっている(Fig.1(a),(b))。(16x2)表面再構成はこのような一次元ステップ構造をしているので、自己組織化ナノワイヤの有望なテンプレート基板として注目されている[2]。しかしながら、現在のところステップ端における原子の構造は未だ完全には解明されていない。

本研究では、力学的に表面を観察する原子間力顕微鏡(AFM)を用いて Si(110)-(16x2)表面再構成を観測した。その結果、AFM 像ではテラス上でジグザグに並んでいる五員環のペアと共に、ステップ端にある原子もクリアに観測することができた。ステップ端について STM による先行研究[3]と比較した結果、STM では観測されなかった2つの原子が AFM 像においては見ることができた。他にも、(16x2)表面再構成上においてこれまで報告されてなかった五員環の欠陥構造も観察することができた。

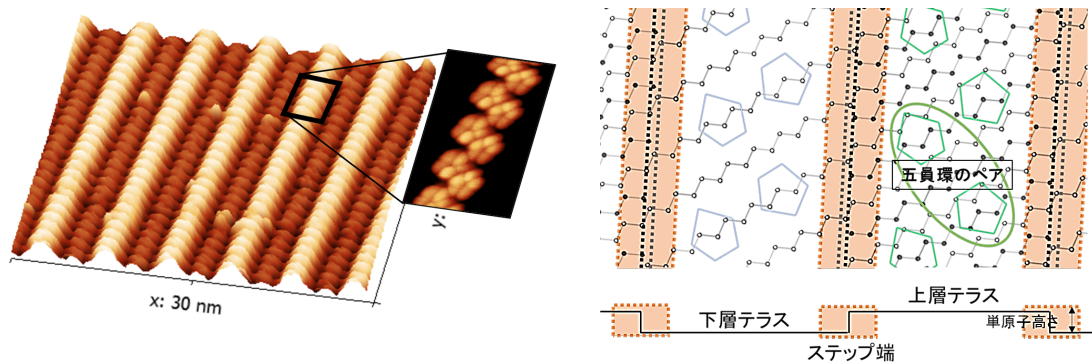


図 1: (a)Si(110)-(16x2)表面再構成の AFM 像(スキャン範囲: 30nm²)とテラス上に並んでいる五員環のペアのジグザグ列の拡大図。(b)16x2 表面再構成の模式図。オレンジ色の部分はステップ端を表している。

参考文献

- [1] An, T., *et al.*, *K. Phys. Rev. B* 61, 3006-3011 (2000).
- [2] Hong, I-H., *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 98, 193118 (2011).
- [3] M. Setvin, *et al.*, *Phys. Rev. B* 84, 115317 (2011).

TiO₂(110) 表面のステップにおける AFM/KPFM 測定

阪大院工 ○宮崎 雅大、温 煥飛、张 全震、安達 有輝、内藤 賀公

李 艶君、菅原 康弘

E-mail: u572719c@ap.eng.osaka-u.ac.jp

【背景】 二酸化チタン (TiO₂) は強い酸化還元力と超親水性をもつ優れた光触媒材料として知られている。触媒活性は、酸素欠陥 (O_v) やチタン中間体 (Ti_{int}) による余剰電子によって高められる。一般に表面化学において、ステップ構造は配位数が少ないことから反応性が高く分子の吸着サイトや触媒反応の活性点としてはたらくことが知られている[1]。しかし、TiO₂表面の触媒反応におけるステップの役割はほとんど解明されておらず、電荷分布の測定も行われていない。

【実験と結果】 本研究では、ケルビンプローブ力顕微鏡 (KPFM) を用いて、ルチル型 TiO₂ (110)-(1×1)表面における接触電位差 (CPD) の測定を 78K で行った。測定は、トポグラフィーと CPD 信号のクロストークを避けるために、リフトモードを用いた[2]。その結果、ステップ上で CPD が数 10mV 減少することが分かった。これはステップ上で仕事関数が局所的に減少することを意味する。ステップにおける仕事関数の変化は、Smoluchowski 効果[3]と表面原子による電気双極子の組み合わせによって理解することができる。本研究は、触媒反応におけるステップの役割を示唆するものである。

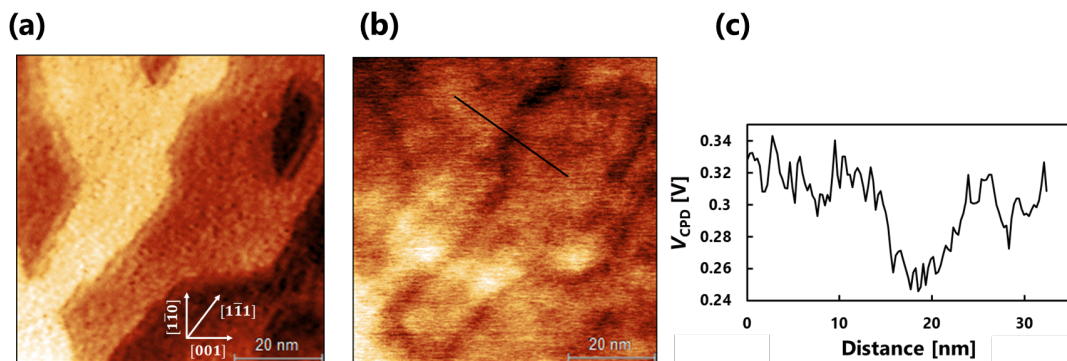


Figure 1: AFM/KPFM images of TiO₂(110) surface after O₂ exposure at room temperature. (a) Topographic image, (b) CPD image, and (c) CPD line profile.

参考文献

- [1] T. Zambelli, J. Winterlin, J. Trost, G. Ertl, *Science* **273**, 1688 (1996)
- [1] R. Smoluchowski, *Phys. Rev.* **60**, 661 (1941)
- [2] H. O. Jacobs, H. F. Knapp, S. Müller, A. Stemmer, *Ultramicroscopy* **69**, 39 (1997)

Cu 表面に吸着した NO の水素結合誘起解離と多量体形成

の第一原理計算

阪大院工¹、ホーチミン市工科大²

T. N. Pham^{1,2}、杉山将啓¹、F. Muttaqien¹、S. E. M. Putra¹、稲垣 耕司¹、

D. N. Son²、○濱本雄治¹、濱田幾太郎¹、森川良忠¹

E-mail: morikawa@prec.eng.osaka-u.ac.jp

金属触媒による大気汚染物質の抑制を背景として、近年、金属表面における窒素酸化物の触媒反応の素過程に関する研究が盛んになっている。本研究では、NO 分子を吸着した Cu 表面において観測された興味深い現象[1,2]に関して、第一原理計算による理論的解析を行う。まず STM により、Cu(110)面上における NO 解離反応が H₂O 分子からの水素結合により促進される現象が観測されている[1]。この反応における水素結合の影響を明らかにするために、我々は NEB 法を用いた反応経路解析を行った[3]。NO と H₂O の様々な吸着構造を始状態とする反応経路を比較した結果、H₂O 二量体を NO 分子の両側に吸着した構造(図1)から NO 解離が起きる場合、H₂O 分子を含めない場合と比較して反応障壁が 0.5 eV 減少することが分かった。さらに H₂O 二量体は水素結合による遷移状態の安定化に寄与するだけでなく、2π*軌道への電子移動による NO 結合の切断においても重要な役割を果たすことが分かった。

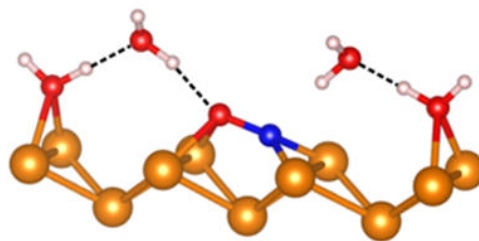


図1. Cu(110)面上における NO と H₂O 二量体の吸着構造の模式図

一方、Cu(111)面上では低温で NO の二量体および三量体の形成が観測されている。我々は第一原理計算により fcc hollow サイトに NO 分子を吸着した NO 単量体、二量体および三量体の吸着構造の安定性を調べた。その結果 van der Waals 相互作用を考慮した場合、1 分子あたりの NO 吸着エネルギーは三量体 > 二量体 > 単量体の順に微増することが分かり、van der Waals 相互作用の重要性が明らかになった。

参考文献

- [1] A. Shiotari, S. Hatta, H. Okuyama, T. Aruga, Chem. Sci. **5**, 922 (2014).
- [2] A. Shiotari, S. Hatta, H. Okuyama, and T. Aruga, J. Chem. Phys. **141**, 134705 (2014); K. Koshida, H. Okuyama, S. Hatta, and T. Aruga, J. Chem. Phys. **145**, 054705 (2016).
- [3] T. N. Pham, M. Sugiyama, F. Muttaqien, S. E. M. Putra, K. Inagaki, D. N. Son, Y. Hamamoto, I. Hamada, and Y. Morikawa, J. Phys. Chem. C **122**, 11814 (2018).

Au(110)-(1×2) 表面における CuPc の吸着状態

京大院理 高橋 優樹, 越田 裕之, 奥山 弘, 八田 振一郎, 有賀 哲也

E-mail: takahashi@surf.kuchem.kyoto-u.ac.jp

金属フタロシアニンは中心金属の種類に応じて多様な電氣的、光学的特性を持っており、有機デバイスへの応用に関連して金属表面における吸着構造や電子状態が調べられている。金や銀などの貨幣金属表面では基板の金属原子が移動しやすく、分子の吸着にアドアトムが関与したり、さらに表面の再構成が引き起こされたりこともある。例えば Au(110)-(1×2)表面に鉄フタロシアニン (FePc) が吸着すると、吸着に応じて表面の構造が(1×2)から(1×5)へ構造変化することが報告されている[1]。また Ag(100)表面上に銅フタロシアニン (CuPc) が吸着すると、テラス上に Ag アドアトムが生成し、これを介して CuPc が引力的相互作用で安定化することが報告されている[2]。このようにフタロシアニンの吸着は基板原子の移動を伴うことが多く、そのような特異な吸着構造の形成を理解するには、まず分子と基板表面の相互作用を解明することが重要である。そこで本研究では Au(110)-(1×2)表面に吸着した CuPc の吸着構造について走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて単分子レベルで調べた。特に、通常の STM 観察では見えない、分子直下の「埋もれた」基板の構造 について、分子操作を用いて明らかにした。

まず低被覆率では、2 種類の吸着状態 (図中の A と B) が観測された。それぞれに対して STM による分子操作を行い、表面に沿って動かした。元々 A が吸着していた真下の (1×2) missing row は金 原子によって埋められており、(1×1) 構造になっていた (図 1b)。一方、元々 B が吸着していた真下 の(1×2) 原子列からは金原子が抜けていた (図 1d)。このように初期段階からすでに CuPc の吸着は 基板原子の移動を伴っており、単純な吸着反応ではないことが明らかとなった。さらに被覆率が増加すると、局所的な (1×3) 構造や先行研究[3]において低速電子回折で観測されている (5×5)構造の形成が観測された。これらの構造では表面の広い領域が構造変化しており、分子と表 面の相互作用によって安定な構造を形成するよう基板原子が移動して生じたと考えられる。

参考文献

[1] Fortuna, S. et al, J. Phys. Chem. C 116, 6251–6258 (2012). [2] Antczak, G. et al, J. Phys. Chem. C 119, 1442–1450 (2015). [3] Floreano, L. et al, J. Phys. Chem. C 112, 10794–10802 (2008).

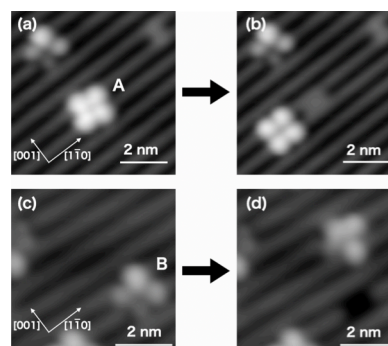


図 1: Au(110)-(1×2)テラス上に吸着した二種類の CuPc 単分子 (A, B) に対する分子操作前 (a, c) と後 (b, d) の STM 像。Vs = 0.2 V, I = 1 nA。

In/Si(111)表面における金属内包フタロシアニンの サブモノレイヤー成長過程

京大院理 綾 遥奈, 八田 振一郎, 奥山 弘, 有賀 哲也

E-mail: aya.haruna@surf.kuchem.kyoto-u.ac.jp

フタロシアニン(Pc)は中心金属の種類によって多様な物性を示す分子であり、様々な結晶表面上で分子状吸着し、2次元結晶を構成することが知られている。我々のグループでは金属内包フタロシアニン分子(MPc)の吸着が In/Si(111)- $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 表面の電子状態および金属的な電気伝導に及ぼす効果について研究を行ってきた。In/Si(111)- $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 表面は 2 K 以下で超伝導転移が起こる二次元金属であり、最近この表面上に MPc 分子を吸着させるとその被覆率や中心金属の種類に依存した超伝導温度の変化が観測された [1]。一方で In/Si(111)- $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 表面上での MPc 分子の薄膜形成の初期過程については未だ詳しく調べられていない。本研究では、CuPc および FePc の吸着構造が被覆率や基板の温度に対してどのように変わるのかを主に低速電子回折法(LEED)を用いて調べた。

CuPc と FePc で単分子層(1 ML)はどちらも分子が表面に対して分子面を平行にして並び、 $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 表面に対して整合した超構造を取ることが分かった。これは走査トンネル顕微鏡像から得られた結果と対応している。分子を室温で吸着した場合、FePcは低被覆率でも単分子層の場合と同じ超構造の結晶性を持ったアイランドを形成する。一方で CuPc は 0.8ML まではリング状の LEED パターンが得られ、室温から温度を下げると単分子層と同じ超構造への相転移が観察された。相転移温度は分子の被覆率の増加に伴って上昇し、0.1 ML から 0.8 ML の間では 120 K から 250 K の範囲で相転移が観察された。これらの結果から CuPc が FePc よりも In/Si(111)- $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ 表面に吸着し二次元結晶を形成した際の凝集エネルギーが小さく、気相と固相の相境界が FePc よりも低温側に存在することが考えられる。

参考文献

[1] S. Yoshizawa, et al. Nano Lett. 17, 2287 (2017).

探針振動を利用した時間分解静電気力顕微鏡

阪大院理¹ ○梶本健太郎¹、荒木健人¹、大塚洋一¹、大山浩¹、松本卓也¹

E-mail: kajimotok17@chem.sci.osaka-u.ac.jp

静電気力顕微鏡(EFM)は有機デバイス中の電荷分布と表面形状を同時かつナノスケールで可視化する有力なツールであるが、探針が試料表面を走査するのに数分を要するため、従来の EFM では $\mu\text{s}\sim\text{ms}$ スケールで変化する電荷の振る舞いを捉えることができない。これを捉えるためには EFM の時間分解能を μs 程度まで高める必要がある。

我々のグループでは EFM に用いられる探針の振動と感度に着目した時間分解 EFM(探針同期法)の開発を進めている。一方で L.M.Eng らは有機電界効果トランジスタに印加する Pump パルスと探針に印加する Probe パルスのタイミングを調整することでこれを実現した(pp-KPFM)[1]。この手法では、時間分解能は Probe パルスの幅に依存し、シグナル強度とトレードオフの関係にあるため、従来の pp-KPFM では到達できる時間分解能に限界がある。そこで、今回は探針の振動を Probe パルスと同期することで、pp-KPFM の感度の向上を試みたので報告する。

Fig 1 に実験の概要図を示す。Pump、Probe パルスはそれぞれサンプルと探針に印加しており、探針振動と同期してある。また、周波数シフトから静電気力を検出した。まず、探針の振動に対する Probe パルス印加タイミングと周波数シフトの大きさを調べたところ、最も感度が高くなるタイミングが存在することが分かった。次に Probe パルス印加タイミングを固定し、周波数約 50 kHz, 振幅-4 V の矩形波の追跡を試みた(Fig 2)。探針同期を行った方がより強く静電気力を検出していることが分かった。pp-KPFM の感度及び時間分解能の向上が期待できる。本講演ではこれまでの有機太陽電池に対して行ってきた探針同期法の結果と併せて、探針同期した pump-probe 法の結果を議論する。

参考文献

[1] L.M.Eng et al. J. Appl. Phys. 118, 244502 (2015).

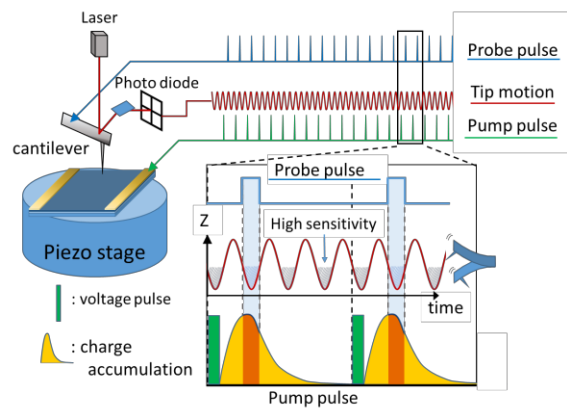


Fig 1. The schematic of our experiment.

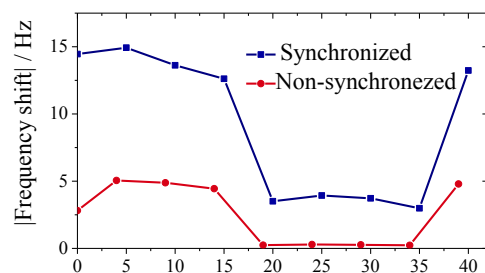


Fig 2. The comparison of tip synchronized and non-synchronized frequency detection.

共振器ポラリトン形成下における一重項分裂ダイナミクス

京大院理 ○高橋翔太、渡邊一也

E-mail: takahashi.shota@molspec.kuchem.kyoto-u.ac.jp

光の波長オーダーの間隔で2枚のミラーを配置した微小光共振器中に有機分子薄膜を配置すると、共振器内部の光子と励起子の相互作用によりポラリトン状態が形成されうる[1]。これにより励起エネルギー移動や光異性化反応の効率が変調を受ける[2,3]ことが知られており、さらに共振器の膜厚を変えることでポラリトン状態のエネルギー準位を人為的に制御できるため、分子-光共振器系の設計による新たな物性変調の可能性が期待されている。本研究では、ポラリトン形成が一重項分裂(SF)に与える影響に注目した。SFとは単一の一重項励起子(S_1)が2つの三重項励起子(T_1)に分裂する現象であり、これを能動的に制御することで太陽電池の効率をShockley-Queisserの限界以上に向上させる可能性が注目されている。ポラリトン形成下では、励起状態のエネルギー準位や空間的広がりが変調されるため、SF速度にも影響が現れると期待される。本研究では、SFを発現することで知られるルブレン[4]薄膜を微小光共振器内に配置し、可視域の時間分解計測によりフェムト秒からナノ秒にかけてのSFダイナミクスを調べた。その結果、 T_1 生成速度およびSF収率に膜厚依存性が見られ、共振器膜厚の制御によってSFダイナミクスの変調が可能であることが明らかとなった。

参考文献

- [1] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, M. S. Skolnick, T. Virgili, S. Walker and D. M. Whittaker, *Nature* **53**, 395 (1998).
- [2] D. M. Coles, N. Somaschi, P. Michetti, C. Clark, P. G. Lagoudakis, P. G. Savvidis and D. G. Lidzey, *Nat. Mater.* **712**, 13 (2014).
- [3] J. A. Hutchison, T. Schwartz, C. Genet, E. Devaux and T. W. Ebbesen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1592**, 51 (2012).
- [4] K. Miyata, Y. Kurashige, K. Watanabe, T. Sugimoto, S. Takahashi, S. Tanaka, J. Takeya, T. Yanai and Y. Matsumoto, *Nature Chem.* **9**, 983 (2017).

Si(111)表面上の In 単原子層金属の形成と電子状態

京大院理 寺川 成海, 八田 振一郎, 奥山 弘, 有賀 哲也

E-mail: terakawa@surf.kuchem.kyoto-u.ac.jp

半導体表面上の単原子層金属は2次元電子系の物性を研究する場として非常に興味深い。しかし、2次元的な電子状態を持つ単原子層金属の例は、Pb/Ge(111) β - $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ [1] など数例しか知られていない。

In/Si(111) $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -rect 相は、2次元自由電子的な電子構造を持ち[2]、超伝導転移する[3]という興味深い物性を示し、注目されている。この rect 相も単原子層金属であると考えられていたが、近年の理論計算で2原子層構造を持つことがわかった[4,5]。一方、同じ $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ 周期を持つ、hex 相と striped 相が単原子層金属であることが理論計算で示唆されていた[5,6]。しかし、これらの相の実験的研究は主に走査トンネル顕微鏡(STM)を用いた局所的観察に留まっており[7,8]、その物性はほとんど明らかになっていなかった。

我々は、 $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -hex 相と $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -striped 相のマクロサイズの試料作製に成功した。この2相の低速電子回折(LEED) I - V 曲線は一致しており、これらが同じ原子構造を持つことがわかった。また、角度分解光電子分光(ARPES)実験で、この hex 相が金属的な電子状態を持つことがわかった。実験で得られたフェルミ面は、先行研究の被覆率 1.4 ML の単原子層モデルに対して計算されたフェルミ面 [6]とよく一致している。この結果は、 $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -hex 相が Si(111) (1×1) 表面上の単原子層金属であることを示している。

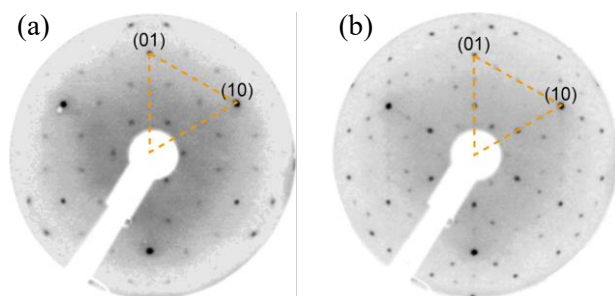


図1 In/Si(111) (a) $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -hex 相、(b) $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -striped 相と (4×1) 相の共存表面の LEED パターン ($E_p=70$ eV)。

参考文献

- [1] K. Yaji, *et al.*, Nat. Commun. **1**, 17 (2010).
- [2] E. Rotenberg, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **91**, 246404 (2003).
- [3] T. Zhang, *et al.*, Nat. Phys. **6**, 104 (2010).
- [4] J. W. Park and M. H. Kang, Phys. Rev. Lett. **109**, 166102 (2012).
- [5] K. Uchida and A. Oshiyama, Phys. Rev. B **87**, 165433 (2013).
- [6] J. W. Park and M. H. Kang, Phys. Rev. Lett. **117**, 116102 (2016).
- [7] J. Kraft, *et al.*, Phys. Rev. B **55**, 5384 (1997).
- [8] A. A. Saranin, *et al.*, Phys. Rev. B **74**, 035436 (2006).

ルチル型 $\text{TiO}_2(110)$ 表面上の吸着酸素原子の電荷状態の解明

阪大院工¹○安達有輝¹、温煥飛¹、張全震¹、宮崎雅大¹、
内藤賀公¹、李艶君¹、菅原康弘¹

E-mail: adachiyuuki7@ap.eng.osaka-u.ac.jp

[研究背景] 現在、二酸化チタンは、光触媒や金属微粒子触媒の固定担体として最もよく用いられている材料となっている。また、酸素分子は、私たちの身の回りに存在し、表面に吸着し、電子を受け取ることで活性な振る舞いを示す気体としてよく知られている。そのため、二酸化チタンの触媒反応機構を理解する上で、酸素分子と二酸化チタンの反応機構の理解は重要となってくる[1]。そこで、今回、そのメカニズム解明のために、二酸化チタン表面上に吸着する酸素分子の吸着現象の解明を原子スケールで行った。

[実験方法・結果] 本研究では、超高真空・極低温環境で周波数変調方式原子間力顕微鏡 (FM-AFM) を用いている。試料にはルチル型 $\text{TiO}_2(110)$ を用い、 Ar^+ スパッタリングとアニーリングを繰り返し処理した後、酸素の曝露を室温で行った。図 1(a) はルチル型 $\text{TiO}_2(110)$ 表面上に吸着した酸素分子の表面凹凸像を示している[2]。この実験から吸着酸素は電子を受け取ることで解離吸着し、2種類の電荷状態を持つことがわかる。今後は、さらにこの表面上に金ナノ微粒子を担持させて、電子状態や電荷状態の解析を進めていくことにより、触媒の反応機構や金属酸化物上の金属ナノ微粒子の触媒機構を解明する。

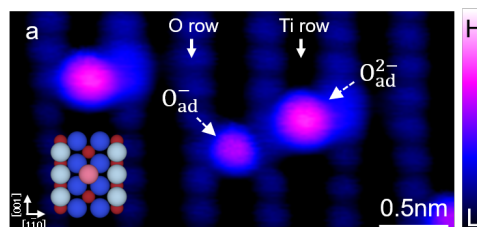


Figure 1 | NC-AFM image of a rutile $\text{TiO}_2(110)$ surface exposed by oxygen at room temperature. a, High resolution AFM image of rutile $\text{TiO}_2(110)$ surface exposed by oxygen. O_b and Ti atom rows on $\text{TiO}_2(110)$ are observed as bright and dark rows, respectively. Oxygen molecules are adsorbed and dissociated on $\text{TiO}_2(110)$ surface. Two types of oxygen adatoms with negative charges are observed on Ti atom rows (O_{ad}^- and $\text{O}_{\text{ad}}^{2-}$). $\text{O}_{\text{ad}}^{2-}$ shows the brighter feature than O_{ad}^- . Imaging parameters: ($V_s = 0\text{V}$, $2.0 \times 3.5 \text{ nm}^2$, scale bar 0.5nm)

参考文献

[1] Q. Z. Zhang, Y. J. Li, H. F. Wen, Y. Adachi, M. Miyazaki, Y. Sugawara, R. Xu, H. Z. Cheng, J. Brndiar, L. Kantorovich, I. Štich, J. Am. Chem. Soc (2018).

[2] Y. J. Li, Y. Adachi, M. Miyazaki, Q. Z. Zhang, H. F. Wen, Y. Naitoh, and Y. Sugawara, Vacuum and Surface Science **61**, 10, (2018).