

日本表面科学会 第1回関東支部講演大会

プログラム・要旨集

2016年4月9日(土) 10:00~
東京大学化学本館 5階講堂

招待講演

- 「金属酸化物表面研究：その基礎から最前線まで」 福谷克之 (東京大学)
- 「社会イノベーションを支え続ける構造材料であるために」 本間穂高 (新日鐵住金)
- 「Charge density wave transition in single-layer titanium diselenide」 Tai C. Chiang (Univ. of Illinois, USA)
- 「表面一分子系の構造と電気輸送特性」 藤井慎太郎 (東京工業大学)
- 「電子分光法を用いた実際の材料分析と表面科学の視点」 佐藤誓 (日産アーク, 表面科学専門技術者)

企画セッション「企業ニーズと研究シーズ：表面科学による課題解決の構図」

- 「TOF-SIMS分析を実用的に使いこなすための取り組みとその応用例」 小林大介 (旭硝子)
- 「製品開発現場における微小角入射X線回折法の利用」 本谷宗 (三菱電機)
- 「耐原子状酸素性熱制御フィルムの開発」 後藤亜希 (宇宙航空研究開発機構)

ポスター発表

プログラム：http://www.sssj.org/kanto/files/2016_meeting/2016_meeting.html

日本表面科学会 第一回関東支部講演大会

主催：日本表面科学会 関東支部

日時：2016年4月9日（土）10時～

会場：東京大学化学本館5階講堂

ポスター会場：5階講堂前および脇スペース

—講演プログラム—

- 10:00 招待講演 1 「金属酸化物表面研究：その基礎から最前線まで」
福谷克之（東京大学）
- 11:00 **企画セッション「企業ニーズと研究シーズ：表面科学による課題解決の構図」**
企画講演 1 「TOF-SIMS 分析を実用的に使いこなすための取り組みとその応用例」
小林大介(旭硝子株式会社中央研究所)
- 11:20 企画講演 2 「製品開発現場における微小角入射 X 線回折法の利用」
本谷宗（三菱電機(株) 先端技術総合研究所)
- 11:40 企画講演 3 「耐原子状酸素性熱制御フィルムの開発」
後藤亜希(宇宙航空研究開発機構)
- 12:00 総会
- 13:00 昼休み
- 13:45 ポスター発表
- 15:00 招待講演 2 「社会イノベーションを支え続ける構造材料であるために」
本間穂高（新日鐵住金）
- 15:30 招待講演 3 「Charge density wave transition in single-layer titanium diselenide」
Tai C. Chiang (Univ. of Illinois, USA)
- 16:00 招待講演 4 「表面一分子系の構造と電気輸送特性」
藤井慎太郎（東京工業大学）
- 16:30 招待講演 5 「電子分光法を用いた実際の材料分析と表面科学の視点」
佐藤誓（日産アーク、表面科学専門技術者）
- 17:00 交流会

—ポスター発表—

番号	講演題目	講演者（所属）
P001Y	Direct Evidence of Metallic Bands in a Monolayer Boron Sheet	○Baojie Feng(Univ. of Tokyo), Jin Zhang(CAS, China), Ro-Ya Liu(Univ. of Tokyo), Takushi Iimori(Univ. of Tokyo), Chao Lian(CAS, China), Hui Li(CAS, China), Lan Chen(CAS, China), Kehui Wu(CAS, China), Sheng Meng(CAS, China), Fumio Komori(Univ. of Tokyo), Iwao Matsuda(Univ. of Tokyo)
P002S	その場4端子電気伝導測定によるSiC上2層グラフェンの輸送特性	○遠藤由大（東大理）、一ノ倉聖（東大理）、鈴木克郷（東北大院理）、菅原克明（東北大WPI）、秋山了太（東大理）、高山あかり（東大理）、高橋隆（東北大院理、東北大WPI）、長谷川修司（東大理）
P003S	実寸大のカーボンナノチューブの量子輸送シミュレーション～量子抵抗からオームの法則まで～	○石関圭輔（東理大・工）、笹岡健二（神戸大・工）、山本貴博（東理大・工）
P004S	グラフェンにおける二次元Dirac-Fermionの超高速キャリアダイナミクス	○染谷隆史（東大物性研）、吹留博一（東北大通研）、渡邊浩（阪大・理）、岡田大（東大物性研）、小川優（東大物性研）、飯盛拓嗣（東大物性研）、田島圭佑（東北大通研）、山本達（東大物性研）、小森文夫（東大物性研）、岡崎浩三（東大物性研）、辛埴（東大物性研）、松田巖（東大物性研）
P005Y	カルシウムをインターカレートした2層グラフェンにおける超伝導	○一ノ倉聖(東大・理)、菅原克明(東北大WPI-AIMR)、高山あかり(東大・理)、高橋隆(東北大院・理、東北大WPI-AIMR)、長谷川修司(東大・理)
P006S	液滴法により作製した単層および多層グラフェンの光学顕微鏡・SEM・AFM観察	○高木優香、山崎詩郎、中辻寛、平山博之（東工大総理工）
P007Y	Advanced In Situ Multi-scale Characterization of Mechanical Properties of Carbon-fiber-reinforced Plastic	○Hongxin Wang (NIMS), Hideki Masuda (NIMS), Hideaki Kitazawa (NIMS), Masamichi Kawai(Univ. of Tsukuba), and Daisuke Fujita (NIMS)
P008S	ナノカーボン界面の超潤滑・エネルギー散逸	○小川 亮太(電通大院先進理工),今村 祥(成蹊大理工),本橋 雅章(成蹊大理工),板村 賢明(成蹊大理工),三浦 浩治(愛教大物理),鈴木 勝(電通大院先進理工), 佐々木 成朗(電通大院先進理工)
P009	Self-Assembled Monolayer(SAM)の電子物性	○曾越宣仁(電気通信大学)

P010S	TiO ₂ (110)表面上での有機分子薄膜の光学測定	○前田慎一郎(横浜国大・理工)、萩原健太(横浜国大・理工)、相川和幸(横浜国大・理工)、大野真也(横浜国大院・工)、田中正俊(横浜国大院・工)
P011S	Ar クラスタイオンを用いた深さ方向分析における有機物積層膜のマトリックス効果の評価	○高橋一真(成蹊大・理工)、A. G. Shard(NPL)、横山有太(成蹊・理工)、青柳里果(成蹊・理工)
P012S	荒らしたPd(111)表面上のCOとO ₂ の吸着状態	○田邊紘基、林和毅、細井駿、渡辺量朗(東理大院・総化研)
P013S	炭素に担持されたPtの電子状態と水素吸着特性	○小林達也、長塚直樹、大野哲、小倉正平、福谷克之(東京大学生産技術研究所)
P014S	Pd(111)表面に吸着したCO及びO ₂ の光反応性	○細井駿、林和毅、田邊紘基、渡辺量朗(東理大院・総化研)
P015	STMによるSi(113)表面酸化プロセスの解析	○小川新(横国大・理工)、田中博也(横国大・理工)、大野真也(横国大・理工)、三木一司(物材機構)、田中正俊(横国大・理工)
P016	Si(111)√3×√3-B 表面上に成長したBi(110)薄膜の電子状態	○中辻寛(東工大・総理工)、宍倉一輝(東工大・総理工)、吉池雄作(東工大・総理工)、鈴木順也(東工大・総理工)、山崎詩郎(東工大・総理工)、渡辺義夫(あいちSR)、仲武昌史(あいちSR)、伊藤孝寛(名大・SRセ、名大・院工)、間瀬一彦(KEK-PF)、平山博之(東工大・総理工)
P017S	Bi 薄膜へのアルカリ金属吸着による電子ドーピングと表面ポテンシヤル変形	○伊藤俊(東大物性研)、染谷隆史(東大物性研)、B.-J. Feng(東大物性研)、W.-C. Chen(NSRRC)、C.-M. Cheng(NSRRC)、有田将司(広大放射光)、高山あかり(東大・理)、C.-H. Lin(Nat'l Tsing Hua Univ.)、飯盛拓嗣(東大物性研)、山本達(東大物性研)、生天目博文(広大放射光)、谷口雅樹(広大放射光)、小森文夫(東大物性研)、S.-J. Tang(Nat'l Tsing Hua Univ.)、松田巖(東大物性研)
P018S	Photogalvanic effect on spin-splitting surface states in Bi and Bi/Ag Thin Films	○Di Fan (Univ. of Tokyo), Hiroataka Ishihara (Univ. of Tokyo), Ryota Akiyama (Univ. of Tokyo), Rei Hobara (Univ. of Tokyo), Akari Takayama (Univ. of Tokyo) and Shuji Hasegawa (Univ. of Tokyo)
P019S	Si(111)√3x√3-B 基板表面上のAg超薄膜における埋もれた界面構造のSTM/XRD測定	○吉池雄作(東工大総理工)、山崎詩郎(東工大総理工)、中辻寛(東工大総理工)、平山博之(東工大総理工)
P020S	SrTiO ₃ 基板上的FeSe薄膜の作成と構造評価	○田中友晃(東工大・理)、芳野諒(東工大・理)、平原徹(東工大・理)

P021S	トポロジカル絶縁体及びフェリ磁性体界面におけるスピン・電子状態の研究	○久保田雄也(東大物性研)、村田晃一(Engineering, UCLA)、宮脇淳(東大物性研)、小澤健一(東工大理工)、白澤徹郎(東大物性研)、山本真吾(東大物性研)、Ro-Ya Liu(東大物性研)、Baojie Feng(東大物性研)、山本達(東大物性研)、菅滋正(阪大産研)、原田慈久(東大物性研)、Kang L. Wang(Engineering, UCLA)、松田巖(東大物性研)
P022S	Bi ₂ Te ₃ 基板上のTe薄膜の成長と電子状態	○奥山裕磨(東工大・理)、杉山裕弥(東工大・理)、平原徹(東工大・理)
P023S	アナターゼ型TiO ₂ (101)表面のNドープ誘起電子状態	○長塚直樹(東大生研)、浅川寛太(東大生研)、小倉正平(東大生研)、福谷克之(東大生研)
P024Y	TiO ₂ (110)表面のsub-surface Tiサイトにおける余剰電子の強い局在化	○清水亮太(東工大院理工)、神坂英幸(東大院理)、岩谷克也(理研)、大澤健男(物財機構)、白木将(東北大 AIMR)、長谷川哲也(東大院理)、一杉太郎(東工大院理工、東北大 AIMR)
P025S	終端面を制御したSrTiO ₃ 表面における電子状態の観測	○小川翔平(東大・生研)、長塚直樹(東大・生研)、小倉正平(東大・生研)、福谷克之(東大・生研)
P026	新機能を持った透明導電膜の開発：酸化スズと酸化チタン	○中尾祥一郎(KAST)、廣瀬靖(東大院・理、KAST)、長谷川哲也(東大院・理、KAST)
P027	Experimental Determination of Effective Attenuation Length of Photoelectrons in SiO ₂ Thin Film	○Motoyasu IMAMURA (AIST)
P028S	高移動度SnO ₂ エピタキシャル薄膜の合成	○福本通孝(東大院・理)、中尾祥一郎(KAST)、重松圭(KAST)、廣瀬靖(KAST、東大院・理)、長谷川哲也(KAST、東大院・理)
P029	ヘリウムイオン顕微鏡を用いた積層型セラミックコンデンサ断面のアクティブ電圧コントラストの画像化	○酒井 智香子(物材機構 ナノ材料科学環境拠点)、石田暢之(物材機構 ナノ材料科学環境拠点、環境・エネルギー材料部門)、増田 秀樹(物材機構 先端的共通技術部門)、永野 聖子(物材機構 先端的共通技術部門)、小形 曜一郎(太陽誘電株式会社)、藤田 大介(物材機構 ナノ材料科学環境拠点、先端的共通技術部門)
P030Y	SPM インデンテーションを用いたナノメートルサイズの硬度評価試験	○増田秀樹(NIMS・先端)、藤田大介(NIMS・先端)
P031	電位依存二重共鳴和周波発生分光法による界面電子構造のプローブ	○野口秀典、Shuo Yang、魚崎浩平(物質・材料研究機構)
P032S	連続イオンビームを用いたToF-SIMS によるラットの脳組	○中野秀亮(成蹊大・理工)、横山有太(成蹊大・理工)、青柳里果(成蹊大・理工)、氷見直之(川崎医科大)、John SFletcher

	織における生体分子の分布評価	(ヨテボリ大), Nicholas P Locker (マンチェスター大), Alex Henderson (マンチェスター大), John C Vickerman (マンチェスター大)
P033S	宿主細胞同定に向けたエクソソーム基板吸着様態の特徴抽出	○伊藤 和希、小川 裕太、横田 圭司 (横国大院工)、松村 幸子、南澤 宝美后、菅 加奈子、芝 清隆 (がん研)、木村 康男 (東京工科大)、平野 愛弓 (東北大院医工)、荻野 俊郎 (横国大院工)
P034	全反射高速陽電子回折 (TRHEPD) による rutile-TiO₂ (110) (1×2)表面構造の決定	望月出海(高エネ機構物構研), 有賀寛子(北大触媒研), 深谷有喜(原子力機構先端基礎), 和田健(高エネ機構物構研), 一宮 彪彦(高エネ機構物構研), 朝倉清高(北大触媒研), ○兵頭俊夫(高エネ機構物構研),

—招待講演1—

金属酸化物表面研究：その基礎から最前線まで

Metal oxide surfaces: Fundamentals and forefronts

東大生産研 福谷克之

Inst. Ind. Sci., University of Tokyo, Katsuyuki Fukutani

金属表面を大気中に置くと、ほとんどの金属は酸化され表面は酸化膜で覆われる。表面の保護膜としても利用されることがあり応用上も重要である。一方、遷移金属酸化物は典型的な強相関物質として知られる。その表面（あるいは界面）に着目すると、空間的な局在性が増すことからより相関の強い電子系が実現すると考えられ、バルクとは異なる新規物性が期待される。さらに表面では、異種原子の吸着や置換、ヘテロ界面形成などにより電子系の変調が可能である。ZnO¹⁾やSrTiO₃²⁻⁴⁾、アナターゼ型TiO₂⁵⁾の表面では、表面に水素を吸着させたり酸素欠損を導入したりすることで金属的な電子状態が実現することが知られている。これに対してルチル型TiO₂^{5, 6)}では金属的にはならない。不純物による電子ドーピングと電子相関、スピン状態、ポーラロンの安定性等が鍵となる。一方、化学的な側面に着目すると、金属酸化物は(光)触媒、あるいは触媒担体として利用される。分子や電子との相互作用を考える上でも、表面の電子状態（エネルギー状態と空間的な局在性）は重要である。本講演では、TiO₂とSrTiO₃、Fe₃O₄などを中心に研究例を紹介し、酸化物表面の物理と化学を議論したい。

参考文献

- 1) K. Ozawa and K. Mase, PRB 81 (2010) 205322; ibid 83 (2011) 125406.
- 2) A.F. Santander-Syro et al., Nature 469, 189 (2011); W. Meevasana *et al.*: Nat. Mater. **10** (2011) 114.
- 3) M. D'Angelo et al., PRL 108 (2012) 116802.
- 4) K. Takeyasu et al., JPCM 25 (2013) 162202; JCP 140 (2014) 084703.
- 5) S. Moser et al., PRL 110 (2013) 196403; M. Setvin et al., PRL 113 (2014) 086402.
- 6) K. Fukada et al., JPSJ 84 (2015) 064716.

—招待講演2—

社会イノベーションを支える構造材料であるために

Structural Material, as being the Fundamental Technology to Realize the Social Innovations
新日鉄住金株式会社技術開発企画部¹, 基盤メタラジー研究部² ○本間穂高^{1,2}, 土井教史², 松本圭司²
Nippon Steel & Sumitomo Metal Corp R&D Planning Div¹, Fundamental Metallurgy research Lab.²
○Hotaka HOMMA^{1,2}, Takashi DOI², Keiji MATSUMOTO²

形あるものは全て構造材料である。物質研究を材料研究に展開すれば、用途を踏まえた形状付与は必然であり、機能材料であっても、成形性、靱性、潤滑性や、膜の密着性など、構造材料としての性能は必ず求められる。形状はその輪郭となる表面によって付与される。表面物性はバルク物性から際立った特徴を持つ独自のものである一方で、材料開発の視点から見ると、バルクからシームレスにつながる性能設計がなされている必要がある。

構造材料の主要機能である靱性においては、その限界性能となる「破断」によって、本来の形状が損なわれる。ここで破断とは、外部応力への応答による新しい表面の生成に他ならない。破断過程におけるマクロ、ミクロレベルでの現象解析には膨大な蓄積があるが、ナノ、原子レベルでの表面解析は余り進んでいない。

鉄鋼でとりわけ顕著に現れる表面化学反応に「腐食」がある。電位という環境の中で分子のレベルである OH⁻、Cl⁻、SO₄⁻等のイオンが鉄と反応して腐食生成物をバルクとして形成し、一方で鉄や合金成分がイオンとして環境中に溶出する。異物形成や溶出を抑制するのが材料開発であるが、その素過程は分子とバルクの形態移行である。

「摩擦」も構造材料の表面が関わる現象である。微細な凹凸の削り合いや荷重による変形といった機械的なプロセスに加えて、原子レベルで平滑な表面同士であっても Van der Waals 力的な相互作用が働く事は良く認知されている。潤滑を施せば、相対する表面の間の力を潤滑分子が媒介する事になり、更には分子同士の粘性等も課題となる。

物性研究がバルクを対象としがちな中で、表面研究はもしかすると、基礎から応用の間に横たわる障壁と思われる側面もある。しかし材料開発の立場から見れば極めて魅力的な分野であり、まさに研究課題の宝庫である。特に構造材料の分野において、「形」を生む表面という視点からの基礎研究のアプローチには手付かずの分野が多い。昨今の社会イノベーションの議論の中で、これを支えるべき構造材料に様々な革新的機能付与が要請されており、それに応えるためにも今後さらに表面科学との連携をお願いしたい。

Charge density wave transition in single-layer titanium diselenide

T.-C. Chiang

Department of Physics and Frederick Seitz Materials Research Laboratory, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, Illinois, USA

Titanium diselenide (TiSe_2) is a member of a vast family of transitional metal dichalcogenides, many of which show charge density wave (CDW) transitions at low temperatures leading to periodic modulations of the electronic charge density. The CDW order can compete or entangle with other transitions such as superconductivity and antiferromagnetism, and it is a phenomenon of great interest in solid state physics. Specifically, TiSe_2 , with a simple $(2 \times 2 \times 2)$ CDW transition at ~ 205 K in the bulk, remains an intensely debated case. The transition has been attributed variably to excitonic interaction, band-type Jahn-Teller effects, etc. A detailed investigation of the electronic structure is complicated by the three-dimensional nature of the CDW order. The perpendicular electronic momentum is not necessarily conserved in angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) measurements, making it difficult to pinpoint the gap locations in the Brillouin zone. A single layer of TiSe_2 , by contrast, has a much simpler two-dimensional electronic band structure; it exhibits a (2×2) CDW transition at critical temperature $T_C = 232 \pm 5$ K, which is higher than the bulk T_C . The experimental results reveal a small absolute band gap at room temperature, which grows wider with decreasing temperature T below T_C in conjunction with the emergence of (2×2) ordering. The results are rationalized in terms of first-principles calculations, symmetry breaking, and phonon entropy effects. The gap evolution as a function of temperature follows a BCS-type mean field behavior. Comparison with the bulk case suggests an anisotropic CDW order in the bulk with intricate details never realized before.

In collaboration with P. Chen, Y.-H. Chan, X.-Y. Fang, Y. Zhang, M. Y. Chou, S.-K. Mo, Z. Hussain, and A.-V. Fedorov

—招待講演4—

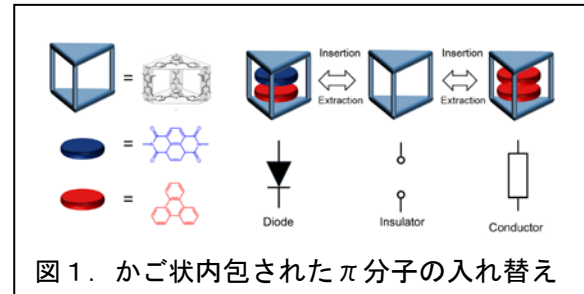
表面一分子系の構造と電気輸送特性

Charge transport properties though single molecules on surface

東京工業大学¹, ○藤井慎太郎

Tokyo Inst. of Tech.¹, ○Shintaro Fujii¹

一分子を介した電気輸送は分子エレクトロニクスへの応用が期待され注目を集めている。個々の分子に、例えば、ダイオードやトランジスタなどの機能を持たせることができれば微小サイズの電子素子が作製できる。まず我々は、かご状分子に内包された π 分子の入れ替えと、それに応じた電子機能の発現に着目し、自在に調節可能な電子機能について検討を行った(図1)。ブレイクジャンクション法を用いて、伝導度および電流電圧特性計測を行った結果、カゴ状分子に内包させる π 分子を入れ替えることで、絶縁性、伝導性、ダイオード特性の発現に成功した。従来の分子設計に基づいた機能化に加えて、非共有結合から成る π スタック構造を組み替えることで、機能の調整可能な分子接合の設計指針を見出した。また、ボウル状 π 共役分子であるスマネン分子のボウル構造反転に基づいた、伝導度スイッチについても検討を行った。プローブ顕微鏡を用いた表面観察から、金属表面上のスマネン分子は探針による外力に反応してボウル反転を引き起こし、微弱な外部摂動により伝導度スイッチを誘起できることが分かった。



参考文献

- 1) S. Fujii, T. Tada, Y. Komoto, T. Osuga, T. Murase, M. Fujita, M. Kiguchi : J. Am. Chem. Soc., **137**, (2015) 5939.
- 2) S. Fujii, M. Kiguchi : 表面科学 **36** (2015) 129.

—招待講演5—

電子分光法を用いた実際の材料分析と表面科学の視点

Practical Material Analysis by Electron Spectroscopy and Surface Science

日産アーク¹, ○佐藤 誓¹, 馬場輝久¹

NISSAN ARC, Ltd¹, ○Chikai Sato¹, Teruhisa Baba¹

電子分光は基礎研究に限らず、実際の材料分析に活用の幅が広がり、分析分野においては、正確かつ迅速に結果を導出するという観点で装置開発・測定法研究が進められている。例えば、紫外線光電子分光 (UPS) は、材料の価電子帯の詳細な電子状態を解析できる手法として知られているが、分析では電極の仕事関数や、有機 EL 材等のイオン化ポテンシャルといったパラメータ測定に用いられることが多い。X線光電子分光分析 (XPS) も、材料表面を構成する元素の組成や価数の評価に用いられることが多く、装置の操作はもとよりデータ解析は簡便に行われる傾向にある。ただ、得られたスペクトルが正しいかの判断は勿論、スペクトルからいかに多くの情報を引き出すかは、実務経験に加えて、表面科学の知見が関係してくる。電子分光は、表面敏感な手法のため、実際の材料分析では、切断・洗浄といった前処理ノウハウも測定成否を大いに左右する。

本講演では、主に UPS による仕事関数測定に対し、測定手法の確立過程を紹介する。この過程において基礎とした科学のバックグラウンドにも触れる。なお、右図は、銅板の温度変化に伴う UPS スペクトルの変化である。温度変化に伴い、運動エネルギー=0 { $E_k(0)$ } を示す電子の立ち上がりエネルギーがシフトし、仕事関数の変化が観測されている。

参考文献

- 1) 吉武道子：表面科学, 28 (2007) 397.
- 2) 塚田 捷：物理学 One Point 仕事関数 (1983)

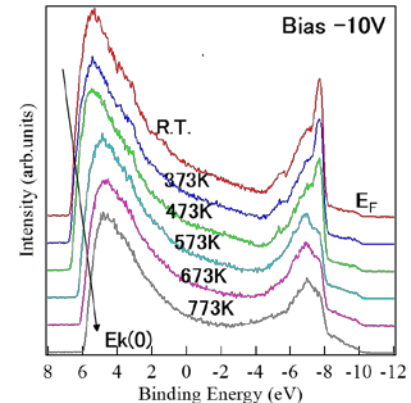


図 銅板の温度変化に伴う仕事関数測定結果

企画講演 1

TOF-SIMS 分析を実用的に使いこなすための取り組みとその応用例 Efforts for the practical utilization of TOF-SIMS and some applications

旭硝子（株）先端技術研究所 ○小林大介

Asahi Glass Co., LTD., Innovative Technology Center, ○Daisuke Kobayashi

飛行時間型二次イオン質量分析法 (time-of-flight secondary ion mass spectrometry, TOF-SIMS) を実用的に使いこなすには課題も多い。今回、2つの課題を解決するための取り組み内容および応用例を報告する。

TOF-SIMS は、製品表面でしばしば問題となる極薄および極小の有機物汚染の成分特定ツールとして期待されている¹⁾。しかし、低質量側の C_xH_y フラグメントイオンに頼る従来の質量軸較正法では、高質量側の質量軸の精度が落ちる。このため、精密質量からのピークの帰属は難しく、未知成分特定は困難となる。そこで、内部添加剤を用いた質量軸較正法を考案した²⁾³⁾。モデル試料を用いた検証の結果、内部添加剤由来の高質量ピークを質量軸較正に用いることで、従来法よりも質量軸の精度が向上することが確認された。

TOF-SIMS は、プローブ径が 100 nmφ 以下であること、イオンスパッタリングの併用により深さ方向分析ができることから、三次元マッピング分析が可能である。しかし、ガラス試料ではイオンスパッタリング起因の組成変化が懸念されるため、正確なマッピング分析は困難である。今回、 C_{60} イオンスパッタリングを用いることで組成変化が起こらないことを確認した⁴⁾。この方法を適用し、アゾベンゼンパターン膜とコロナ放電処理によりガラス表層に形成された三次元組成分布を取得することに成功した⁵⁾。

参考文献

- 1) A. Hattori : J. Non-Cryst. Solids, **218** (1997) 196.
- 2) D. Kobayashi, S. Otomo, S. Aoyagi, H. Itoh : Surf. Interface Anal., **46** (2014) 229.
- 3) D. Kobayashi, S. Otomo, H. Itoh : J. Surf. Anal., **20** (2014) 187.
- 4) D. Kobayashi, Y. Yamamoto, T. Isemura : Surf. Interface Anal., **45** (2013) 113.
- 5) D. Kobayashi, Y. Yamamoto, K. Yamamoto, S. Funatsu, K. Harada, J. Nishii : J. Surf. Anal., **20** (2014) 226.

製品開発現場における微小角入射 X 線回折 (GIXD) 法の利用

Utilization of grazing incidence X-ray diffraction in product development

三菱電機 先端総研 ○本谷 宗, 倉橋健一郎

Advanced Technology R&D Center, Mitsubishi Electric Corp. ○Tsukasa Motoya, Kenichiro Kurahashi

【背景】高品質な製品の提供には、設計試作段階での品質の作り込みが極めて重要である。ここでは電力増幅器として用いられる高電子移動度トランジスタ (HEMT) の高出力化開発の中で GIXD を活用した事例を報告する。電子供給層に窒化インジウムアルミニウム (InAlN) を用いることで 2 倍以上の高出力化が期待されるが¹⁾、InAlN 層表面を熱処理することで、その後形成する電極との接触抵抗が熱処理温度に伴って最大 2 桁程度変動することが分かっている。製造品質向上のために抵抗変動理由を明らかにする必要がある。

【実験】電子走行層に窒化ガリウム (GaN) を、電子供給層に格子整合系 InAlN を用いた模擬基板を作製し、4 水準の温度で熱処理を行った。SPring-8 BL16XU で GIXD 測定を実施した。X 線エネルギーは Cu K α 相当 (8.045 keV)、入射角は臨界角以下として InAlN (10-10) 面を測定した。回折信号の検出には受光側スリットを設けた 0 次元 (0D) 検出器と、受光側スリットなしの 2D 検出器を併用した。

【結果】0D 検出器を使用した ω_h - $2\theta_h$ スキャン結果から熱処理温度上昇に伴う InAlN (10-10) 回折角の低角シフトが確認され、ベガード則から In の高濃度化が予測された。また InAlN (10-10) 回折スポットの 2D 検出器による観察・解析から、 2θ 増加方向への散乱信号 (Fig. 1) の変化が認められ、表面形態変化も示唆された。従って、本接触抵抗変化は表面組成変調と表面形態変化の両方の影響により発生したものと考えられる。

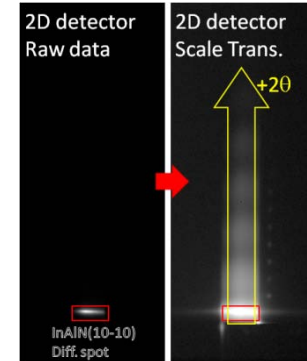


Fig. 1. Diff. spot image

1) M. Gonschorek et al., J. Appl. Phys., **103** (9), 093714 (2008).

耐原子状酸素性熱制御フィルムの開発

Development of Thermal Control Film with Atomic Oxygen Tolerance

国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構 ○後藤亜希

Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA) ○Aki Goto

地球観測衛星や国際宇宙ステーション (ISS) が周回する高度 200~500 km の軌道では、原子状酸素 (AO) が大気の主成分である。例えば、ISS が周回する高度約 400 km の軌道では、大気の 80% 以上を AO が占める。高分子材料は AO の衝突により浸食されるため、宇宙機用の高分子材料には耐 AO 性が要求されている。宇宙機の熱制御材として使用されるポリイミドフィルムに耐 AO 性を付与する際、宇宙環境曝露面へ ITO (インジウム錫酸化物)、 SiO_2 、シリコンなどをコーティングする手法が採用されてきた。しかし、金属酸化物 (ITO、 SiO_2) コーティングは物理的損傷部からの母材の浸食が、シリコンコーティングは紫外線 (UV) による変色などが懸念されている。

JAXA は、耐環境性に優れる無機シリカ (SiO_2) と物理的損傷を受けにくい有機シリコン (R_2SiO) の両特性を兼ね備えたシルセスキオキサン ($\text{RSiO}_{3/2}$) に注目し、耐 AO 性コーティングとしての適用を検討した。シルセスキオキサン誘導体として、東亜合成 (株) 製の光硬化型 SQ シリーズを選定した。SQ シリーズをコートしたポリイミドフィルムについて AO または UV 照射試験を行ったところ、優れた耐 AO 性 (図 1)、耐 UV 性を示した。本コーティングは、ポリイミド以外の材料への適用も可能であり、宇宙ステーション補給機こうのとり (HTV) の機体識別マークの保護材として採用されている (3 号機以降)。また、Roll-to-roll ウェットコーティング工程の確立により、1 m 幅の本コーティングフィルム製造をも実現した。

参考文献

- 1) 石澤淳一郎, 木本雄吾, 田村高志, 古田尚正, 北村昭憲, 鈴木浩, “耐原子状酸素コーティングの開発状況と材料保護効果” 第 56 回宇宙科学技術連合講演会講演集, 2012-11-20/11-22. 日本航空宇宙学会, 1L09, (2012).
- 2) Yugo Kimoto, Koichi Suzuki, Takeshi Fujita, Naomasa Furuta, Akinori Kitamura, Hiroshi Suzuki, “Development of space-qualified photocurable-silsesquioxane-coated polyimide” 13 th International Symposium on Materials in the Space Environment, 2015-w-12, (2015).

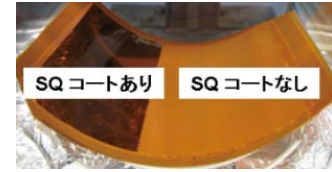


図 1 簡易 AO 照射試験結果

Direct Evidence of Metallic Bands in a Monolayer Boron Sheet

○ Baojie Feng¹, Jin Zhang², Ro-Ya Liu¹, Takushi Iimori¹, Chao Lian², Hui Li², Lan Chen², Kehui Wu^{2,3}, Sheng Meng^{2,3},
Fumio Komori¹, Iwao Matsuda¹

¹Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Kashiwa-no-ha, Kashiwa, Chiba 2778581, Japan

²Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

³Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100871, China

Monolayer boron, or borophene, is a graphene-like material and has attracted great scientific interests in the recent years. Theoretically, monolayer boron is metallic, in contrast to the semiconducting behaviors of its bulk allotropes. Here, we measured the electronic structure of β_{12} -boron sheet using angle resolved photoemission spectroscopy (ARPES), and observed one electron pocket at the S point and a pair of electron pockets near the X point. The calculated band structure agrees well with the experimental results. Our results confirm β_{12} -boron sheet as the first metallic boron allotrope and enable the realization of high-speed all-boron nano-devices.

その場4端子電気伝導測定による SiC 上2層グラフェンの輸送特性

Transport property of bilayer graphene studied by *in situ* four-point probe resistance measurements

東大理¹, 東北大院理², 東北大 WPI³

○遠藤由大¹, 一ノ倉聖¹, 鈴木克郷², 菅原克明³, 秋山了太¹, 高山あかり¹, 高橋隆^{2,3}, 長谷川修司¹

Dept of phys, Univ. of Tokyo¹, Dept of phys, Tohoku Univ.², WPI-AIMR, Tohoku Univ.³

Y. Endo¹, S. Ichinokura¹, K. Suzuki², K. Sugawara³, R. Akiyama¹, A. Takayama¹,

T. Takahashi^{2,3}, and S. Hasegawa¹

近年、機械的剥離法により得られたグラフェンにおいて、低温領域で不純物散乱に起因した弱局在効果が報告され[1, 2]、グラフェンの輸送特性の詳細が解明されつつある。しかし、基板の違いやグラフェンの層数が輸送特性に与える影響を系統的に議論した例はなく、包括的な知見は得られていない。

本研究では、SiC(0001)上において脱離法により作製した2層グラフェンについて、極低温領域(0.8~30 K)における電気伝導度の温度および磁場依存性を測定した。純粋なグラフェン由来の伝導を測定するため、超高真空下でのその場4端子電気伝導測定を行った。その結果、極低温・低磁場領域において、弱局在効果に起因すると考えられる電気伝導度の変化を観測した。さらに、この電気伝導度について、輸送特性を記述する各散乱の寄与[3]を明らかにするため、磁場依存性のデータについて解析を行った結果、各散乱の寄与がSiC上の単層グラフェンと類似の傾向を示すことを見出した。

講演では、詳細な実験・解析結果を示し、基板や層数の違いが輸送特性に与える影響について議論する。

参考文献

- 1) R. V. Gorbachev *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98**, 176805 (2007).
- 2) D. W. Horsell *et al.*, Phil. Trans. R. Soc. A **366**, 245 (2008).
- 3) S. Lara-Avila *et al.*, Phys. Rev. Lett. **107**, 1666602 (2011).

実寸大カーボンナノチューブの量子輸送シミュレーション ～量子抵抗からオームの法則まで～

東理大・工¹, 神戸大・工² ○石関圭輔¹, 笹岡健二², 山本貴博¹

Tokyo University of Science¹, Kobe University², ○K.Ishizeki¹, K.Sasaoka², T.Yamamoto¹

金属カーボンナノチューブ (CNT) は銅の 1000 倍程度の電流密度耐性を有することから、次世代 LSI の配線材料として期待されている。CNT の LSI 配線の実用化に向けて、広範なチューブ長 (数 nm～数 μm オーダ) の CNT の電気伝導特性の理解が急務の課題となり、理論・シミュレーション研究に期待が懸かっている。しかしながら、技術的な困難や計算コストの限界のため、電気伝導特性の主要因である**量子効果とフォノン散乱効果を高精度に取り入れた実用レベルでの大規模量子輸送シミュレーション手法は確立されていない**。

本研究では、量子効果とフォノン散乱効果を取り入れた電気伝導特性解析が可能で、且つ、実寸大のナノ材料の評価が可能な量子輸送理論を構築し、それに立脚したシミュレータを開発した。さらに、そのシミュレータを用いてアームチェア型 CNT の室温における電気抵抗のチューブ長さ依存性を調べた。

図 1 に示すように、チューブ長が短いとき、量子バリスティック伝導特有の量子抵抗を示すのに対して、チューブ長が長いとき、フォノン散乱効果が支配的となり、電気抵抗はチューブ長に比例する古典オーミック伝導を示す。また、量子と古典の中間領域 (クロスオーバー領域) においては、非オーミック伝導性を定量的に示すことができた。

本研究により、**ナノ材料の量子輸送から古典輸送までの電気伝導特性をシームレスかつ高精度に解析・予測することが可能になった。**

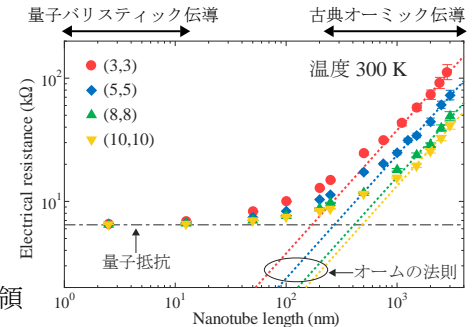


図1. アームチェア型CNTの電気抵抗のチューブ長さ依存性

グラフェンにおける二次元 Dirac-Fermion の超高速キャリアダイナミクス

Ultrafast Carrier Dynamics of Two-dimensional Dirac-Fermion in Graphene

東大物性研¹, 東北大通研², 阪大・理³

○染谷隆史¹, 吹留博一², 渡邊浩³, 岡田大¹, 小川優¹, 山本貴士¹, 飯盛拓嗣¹, 田島圭佑²,
山本達¹, 小森文夫¹, 岡崎浩三¹, 辛埴¹, 松田巖¹

ISSP, The Univ. of Tokyo¹, RIEC, Tohoku Univ.², Dept. of Phys., Osaka Univ.³

○T. Someya¹, H. Fukidome², H. Watanabe³, M. Okada¹, Y. Ogawa¹, T. Yamamoto¹, T. Iimori¹, K. Tashima²,
S. Yamamoto¹, F. Komori¹, K. Okazaki¹, S. Shin¹, I. Matsuda¹

グラフェンは炭素の二次元蜂の巣構造からなる単層物質であり、線型でギャップレスなバンド分散（ディラックコーン）を有する。そのため、グラフェン中のキャリアは質量のないディラックフェルミオンとして振る舞い、通常材料に比して優れた電子・光物性を示す。近年、それらの特性を積極的に利用したグラフェンベースの光デバイスが考案されており、その実現に向け、動作の基礎となるキャリアダイナミクスの研究が精力的に行われている。しかし、現在に至るまで数々の実験報告がありながら、グラフェンのキャリアダイナミクスに関してはいまだに統一的な理解には至っていない。その要因の一つとして基板や界面、欠陥などの試料の品質に依存した散乱因子がキャリアの緩和に大きな影響を与えることが挙げられる。そこで今回、我々は高品質化した SiC(000-1)面成長エピタキシャルグラフェンに関して高次高調波レーザーを用いた時間分解光電子分光実験を行い、欠陥や不純物散乱のない純粋なキャリア緩和の情報を引き出すことを試みた。

本ポスター発表では、観測されたキャリアダイナミクスの結果とその緩和に対する理論モデルを紹介し、グラフェンにおける超高速キャリアダイナミクスに関して議論する。

カルシウムをインターカレートした2層グラフェンにおける超伝導

Superconductivity in Calcium-Intercalated Bilayer Graphene

東大理¹, WPI-AIMR², 東北大院理³ オーノ倉聖¹, 菅原克明², 高山あかり¹, 高橋隆^{2,3}, 長谷川修司¹

University of Tokyo¹, WPI-AIMR², Tohoku University³ O.S. Ichinokura¹, K. Sugawara², A. Takayama³, T. Takahashi^{2,3}, S. Hasegawa¹

アルカリ(土類)元素をインターカレートしたグラファイトは、超伝導体として長い研究の歴史を持ち、最近ではグラフェンにおいても元素ドーピングによる超伝導化が盛んに研究されるようになった。2層グラフェン(BLG)の層間化合物に関してはSTM、ARPES、第一原理計算が行われている。Ca-BLGにおいて超伝導の発現が期待されているが、5K以上の実験では観察されていない。本研究ではBLGに超高真空中でLi, Caをインターカレートし、*in situ*低温電気伝導測定を行った。

BLGはSiC(0001)面上に脱離法によって作製し、ARPESによるバンド分散の測定から2層と同定した。大気中を輸送した後、RHEED - 電気伝導測定チャンバー内でアニールによって表面を清浄化した。Liを室温蒸着すると図1のようにグラフェン層間にLi原子がインターカレートし、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の周期でオーダーする(Li-BLG)。さらに、Li-BLGを150°Cに加熱しながらCaを蒸着するとLiとCaが置換し、Caがインターカレートする(Ca-BLG)。これらの試料に*in situ*電気伝導測定を行うと、Li-BLGが弱局在的な傾向を示した一方でCa-BLGは約2Kで超伝導転移を示した¹。この結果はARPES測定、第一原理計算による予測と一致する。講演では超伝導発現機構について議論する。

1) S. Ichinokura *et al.* ACS Nano **10**, 2761–2765 (2016).

液滴法により作製した単層および多層グラフェンの光学顕微鏡・SEM・AFM 観察

Observation of Monolayer and Multilayer Graphene Deposited Using a Liquid Droplet Method with Optical Microscope, SEM, and AFM

東工大 総理工 ○高木優香, 山崎詩郎, 中辻寛, 平山博之

Dept. of Materials Science and Engineering, TokyoTech

○Yuka Takagi, Shiro Yamazaki, Kan Nakatsuji, and Hiroyuki Hirayama

グラフェンを作製する方法は、機械的剥離・CVD・SiC 熱分解等が挙げられるが、これらの方法に並んで液滴法がある。液滴法は、グラフェンを簡便に基板上に作製する方法で 2 段階のプロセスを含む。第 1 に、溶液中でグラファイトを超音波等で劈開し、無数のグラフェンが分散している溶液を生成するプロセス、第 2 に、その溶液を基板上に滴下するデポジットプロセスである。グラフェン溶液の生成プロセスには過去に多くの研究が報告されており、グラフェンの大量生産を行う方法として産業応用への期待も大きい。グラフェンを FET 等へ応用するには、基板へのデポジットが必要不可欠である。しかしながら、基板へのデポジットプロセスについて詳細な報告はされていない。

本研究では、液滴法により基板上にデポジットしたグラフェンの個数や分布および形状について、光学顕微鏡、SEM、AFM 観察を用いて定量的に明らかにした。

実験は、平均 500nm 程度のグラフェンがエタノール中に分散しているグラフェン溶液を基板上に滴下した。また、基板には、劈開を行うことにより清浄表面が得られる HOPG を選んだ。エタノール蒸発後、基板に堆積したフレークについて、光学顕微鏡、SEM、AFM により、600 μm \times 400 μm から 5nm \times 5nm までの範囲で観察した。その結果、膜厚が 100 層以上である凝集した多層グラフェン、及び 10 層以下のシート状グラフェンが観察された。シート状グラフェンには折り畳み構造を持つものが観察された(図 1)。実験の詳細については、発表当日に報告する。

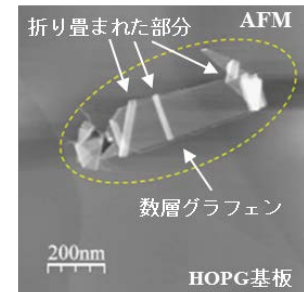


図 1 : HOPG 表面上に作製した数層グラフェンの AFM 像

Advanced *In Situ* Multi-scale Characterization of Mechanical Properties of Carbon-fiber-reinforced Plastic

National Institute for Materials Science (NIMS)¹, University of Tsukuba²

○ Hongxin Wang¹, Hideki Masuda¹, Hideaki Kitazawa¹, Masamichi Kawai², Daisuke Fujita¹

In situ multi-scale characterization of the mechanical properties of carbon-fiber-reinforced plastic (CFRP) is demonstrated. In particular, the mechanical properties of isolated carbon fibers on the macroscale are weakened by the neighboring plastic matrix. Conversely, packed carbon fibers enhance the strength of CFRP. Due to the microscale components and nanoscale interfaces of CFRP, the Vickers hardness of CFRP could not be determined by a conventional method. Therefore, an efficient technique for characterizing the true nanoscale mechanical properties of CFRP was proposed and evaluated. The local mechanical properties of the carbon fibers or plastic matrix on the nanoscale did not vary with nanoindentation location. The Vickers hardnesses of the carbon fiber and plastic matrix determined by atomic-force-microscope (AFM)-based nanoindentation (Figure.1) were 340 ± 26 kgf/mm² and 40 ± 2 kgf/mm², respectively. This is the first time to obtain the Vickers hardness of CFRP on the nanoscale.

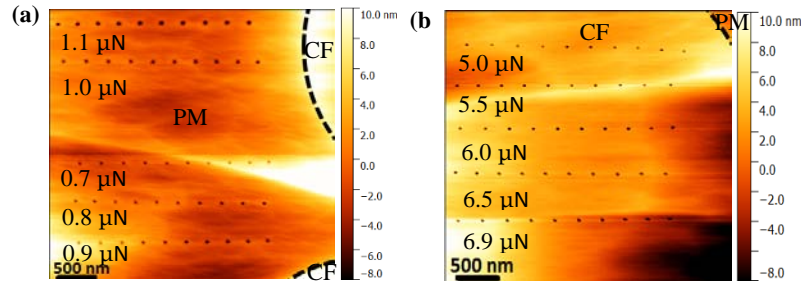


Figure 1. AFM images of cross sections of CFRP. AFM nanoindentation test on (a) plastic matrix (PM), and (b) a carbon fiber (CF).

ナノカーボン界面の超潤滑・エネルギー散逸 Superlubricity and energy dissipation at nanocarbon interface

電通大院先進理工¹, 成蹊大理工², 愛教大物理³

Univ. Electro-Commun.¹, Seikei Univ.², Aichi Univ. Educ.³

○小川 亮太¹, 今村 祥², 本橋 雅章², 板村 賢明², 三浦 浩治³, 鈴木 勝¹, 佐々木 成朗¹

○R. Ogawa¹, S. Imamura², M. Motohashi², N. Itamura², K. Miura³, M. Suzuki¹, N. Sasaki¹

C_{60} 分子ベアリング構造^[1,2]は、摩擦力顕微鏡測定でピコニュートン(pN)オーダーの超潤滑特性を示すことから、各種の潤滑システムへの応用が期待されている。しかし現在の一般的な摩擦力顕微鏡測定装置の測定精度では、水平力の微小な変化を探針の各走査位置で追跡することは困難である。そこで本研究では、ナノカーボン界面、特に C_{60} 分子ベアリング構造が示す超低摩擦およびエネルギー散逸量を数値的に評価して、その摩擦機構について議論する。

数値シミュレーションには、グラフェン/ C_{60} /グラフェン界面構造のモデルを用いる。初期構造として上下のグラフェン層に C_{60} 分子の六員環が向いた構造を選ぶ。ポテンシャル関数として Tersoff ポテンシャルと Lennard-Jones ポテンシャルを用いて全エネルギーを記述し、共役勾配法によって各走査位置でのエネルギーを極小化して準安定構造を求めた。グラフェン層間距離を 13 Åとして、上層グラフェンを、 C_{60} 分子との格子整合性の良い方向に走査させたところ、水平力 F_L を走査位置の関数としてプロットした水平力曲線はのこぎり波形を示し、ヒステリシスが現れた(図1)。走査過程での水平力と C_{60} 分子の振る舞いとの関係を本発表で報告する。

参考文献

- [1] K. Miura, S. Kamiya, and N. Sasaki, Phys. Rev. Lett. **90**, 055509 (2003).
[2] N. Sasaki, N. Itamura, H. Asawa, D. Tsuda, and K. Miura, Tribology Online **7**, 96 (2012).

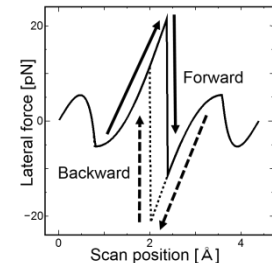


Fig.1 Lateral force curve

Self-Assembled Monolayer (SAM) の電子物性

Electric properties of self-assembled monolayers

電気通信大学¹ ○曾越宣仁¹

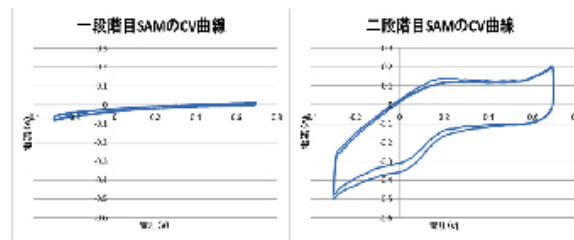
The University of Electro-Communications¹, ○Norihito Sogoshi¹

【はじめに】 貴金属表面に形成した Self-Assembled Monolayer (SAM) は容易に作成でき、分子修飾により新たな化学機能、電子物性を自由にデザインすることができることから、活発な研究対象となっている¹。

本研究では、自己組織単分子膜を積み木のように積み上げて、自由に界面の伝導性や磁性などの電子物性を制御できることを目標としている。分子が貴金属の単結晶表面に規則正しく敷き詰められたとき、金属-硫黄界面は原子・分子レベルで急峻な、理想的な界面である。貴金属-硫黄結合 ($M^{0+}-S^{0-}$; $M=Au, Ag, Pt, \dots$) は極性を持ち、M-S 界面を境とする電気二重層が生じ得る。この電場は金属側、分子側の電子の分布や波動関数に変調を及ぼし、電子状態を変化させる。

【実験と結果】 本研究では、末端にフェロセンを持つ SAM における電荷移動、およびトリス(ビスピリジン)ルテニウム錯体と、その錯体の類縁体の吸着について調べた。右図左は、 α -チオグリセロールの SAM で被覆された単結晶金の CV で、右図右はその SAM の上にフェロセンカルボン酸をエステル結合して作った SAM の CV である。左図ではほとんど電流が流れていないことから、 α -チオグリセロールが完全に電子移動をブロックしているのに対して、右図ではフェロセンによる可逆な酸化還元のパークが現れた。溶液中の酸化還元種との電子の授受は起こらないことから、フェロセンの電子授受は化学結合を通り道として、電子移動していると考えられる。

¹ Nanotech. Rev. 2015, 4(2), 193-206. 等



TiO₂(110)表面上での有機分子薄膜の光学測定

Optical measurements of Organic molecule thin film on TiO₂(110) surfaces

横国大・理工¹, 横国大院・工² ○前田慎一郎¹, 萩原健太¹, 相川和幸¹, 大野真也², 田中正俊²

Yokohama National University・College of Engineering Science¹, Yokohama National University Graduate

Schools・Graduate School of Engineering² ○Shinichiro Maeda¹, Kenta Hagiwara¹, Kazuyuki Aikawa¹,

Shinya Ohno², Masatoshi Tanaka²

本研究では OFET への応用が期待されるペンタセン, alpha-sexithiophene(α -6T), 鉄フタロシアニン(FePc)を TiO₂(110)表面上に室温で薄膜成長させ, 反射率差分光法(RDS)と表面差分反射分光法(SDRS)を用いて電子状態および分子配向の解析を行った。また, 基板温度を室温から昇温, 降温させ, 温度変化による有機分子の構造変化についても考察を行った。

本実験により, ペンタセン分子は, 短軸を TiO₂(110)基板上[001]方向と平行に, flat-lying に配向すること, 基板昇温により, flat-lying から upright-standing に変化することが分かった。6T 分子は, 長軸を基板上[001]方向と平行に, flat-lying に配向することが示された。また, 基板昇温により, flat-lying から upright-standing に変化することが分かり, *para*-sexiphenyl(*p*-6P)を用いた類似研究¹⁾と整合する結果が得られた。鉄フタロシアニンは, 分子面を基板と平行に配向することが分かった。この結果は, STM を用いた先行研究²⁾と整合する。また, 基板を降温させると, Soret 域の遷移が強くなることが分かった。これら, 電子遷移の由来についても考察して報告する予定である。

参考文献

1) Lidong Sun, *et al.* : Phys. Chem. Chem. Phys., **12** (2010), 3141–3144.

2) Palmgren, *et al.* : J. Phys. Chem. C **112**,(2008) 5972.

Ar クラスターイオンを用いた深さ方向分析における 有機物積層膜のマトリックス効果の評価

Matrix effects on mixed polymer layer depth profiles
by means of Ar cluster ion beam

成蹊大理工¹, 英国物理学研究所 (NPL)² ○高橋一真¹, A. G. Shard², 横山有太¹, 青柳里果¹
Dept. Life Mater. Sci. Seikei University¹, National Physical Laboratory²,
○Kazuma Takahashi¹, Alex. G. Shard², Yuta Yokoyama¹, Satoka Aoyagi¹

Abstract: 飛行時間型二次イオン質量分析法 (ToF-SIMS) でのナノレベルの深さ方向分析において、正しい深さ方向分布を得るのはマトリックス効果により難しいことも多い。本研究では、有機物の組み合わせによるマトリックス効果の評価を試み、ToF-SIMS スペクトルから正負両二次イオンで評価した。二つのモデル試料として、Irganox 1010 と Irganox 1098、Irganox 1010 と Fmoc-pentafluoro-L-phenylalanine を含む有機物多層膜を Bi_3^{++} で測定し、 Ar_{100}^+ クラスターイオンを用いて深さ方向分析した。多変量解析では主成分分析と多変量スペクトル分解を用い、各有機物に特有の二次イオンを発見した。結果として、本試料でのマトリックス効果は、二次イオンの極性によって異なることが分かった。Irg10 と Irg98 の混合試料については、負二次イオンは正しい深さ方向分布を示すが、Irg10 に由来する正二次イオン強度が減少した。Irg10 と Fmoc の混合試料については、Irg10 に由来する負二次イオンは Fmoc との混合層で減少した。一方、Irg10 に由来する正二次イオンは増加した。さらにマトリックス効果の補正^[1]についても試み、二つの有機物試料で、目的物質にのみ特徴的な二次イオンが見つかる場合に、有効であることが示唆された。

参考文献

[1] A. G. Shard, et al., J. Phys. Chem. B., 119(33), 10784-10797 (2015).

荒らしたPd(111)表面上のCOとO₂の吸着状態

Adsorption states of CO and O₂ on roughened Pd(111)

東理大院・総化研 ○田邊紘基, 林和毅, 細井駿, 渡辺量朗

Graduate School of Chem. Sci. and Tech., Tokyo Univ. of Sci., ○Hiroki TANABE, Kazutaka HAYASHI, Shun HOSOI, Kazuo WATANABE

金属表面に光を照射するとバルクからの電子あるいは正孔の付着により吸着分子が励起される。また、ナノスケールの貴金属では局在表面プラズモン共鳴により電場増強が起こる。従って、貴金属表面にナノ微細構造を持たせたことで吸着種の光励起効率を高めることができると期待される。しかしながら、そのような表面での分子の吸着状態についてはまだ十分には研究されていない。そこで本研究では Ar⁺スパッタリングにより荒らしマウンド状のナノ構造を形成したPd(111)表面¹⁾におけるCO及びO₂の吸着状態について昇温脱離法(TPD)により調べた。荒らした表面と平坦なPd(111)表面それぞれにCO及びO₂を飽和吸着させてTPDスペクトルを比較した結果をそれぞれFig. 1, 2として示した。COについては、248 Kに新しいピークが出現し総ピーク面積が増加した。一方O₂では、90~200 Kの分子状脱離ピークが形状変化し面積が減少、更に780 Kの再結合脱離ピークが消失した。これらの変化は、スパッタリングにより別の方位指数面が現れ新たな吸着サイトが生じたこと、および元々の(111)面の割合が減少しアンサンブル効果が起き難くなったことに起因すると考えられる。

参考文献

1) D. Vogel, *et al.*, J. Phys. Chem. C **117** (2013) 12054.

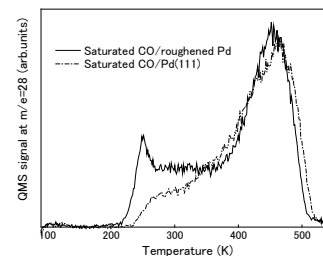


Fig. 1 CO飽和吸着面からのTPDスペクトル

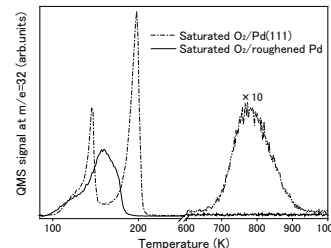


Fig. 2 O₂飽和吸着面からのTPDスペクトル

炭素に担持された Pt の電子状態と水素吸着特性

Electronic state and hydrogen adsorption characteristic on Pt supported on carbon surfaces
 東京大学生産技術研究所 ○小林達也, 長塚直樹, 大野哲, 小倉正平, 福谷克之

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo ○T.Kobayashi, N.Nagatsuka, S.Ohno, S.Ogura, K.Fukutani

Pt は燃料電池触媒として用いられているが、希少金属であるため高効率化や白金代替材料の開発が課題となっている。近年、グラフェン上に Pt を担持することで、触媒としての反応性が向上することが発見された。¹⁾これは Pt の d バンドセンターが下がり、水素、酸素の吸着エネルギーが小さくなることで、律速していた酸素還元反応が進むと考えられる。我々は異なる炭素材料に担持された Pt の電子状態と水素、酸素吸着特性明らかにすることを目的として研究を行っている。今回の実験では、

担体としてカーボンブラック (CB) を使い、その担持された Pt の電子状態と、その結果引き起こされる水素吸着特性の変化を測定した。

試料として、質量%濃度が 20 の Pt 担持カーボンブラックを用いた。XPS で Pt 4f 準位を測定したところ 71.3eV にピークが見られた。この試料に重水素を曝露し TDS をとったものが右の図である。300K 付近に単一のピークが見られた。Pt (111) 面では、300K 付近のピークに加えて低温側に脱離ピークが観測されている。²⁾今回の実験では、Pt (111) のような低温側のピークは確認できなかった。

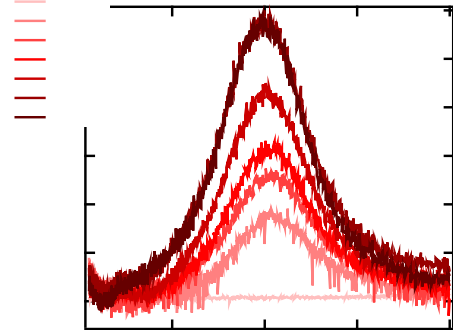


図 Pt 担持カーボンでの TDS

参考文献

- 1) T. Kondo, et al., J. Phys. Chem. C, Vol. 112, No. 40 (2008).
- 2) S. K. Jo, et al., Surf Sci 635 (2015) 99-107.

Pd(111)表面に吸着したCO及びO₂の光反応性

Photoreactivities of CO and O₂ adsorbed on Pd(111)

東理大院・総化研 ○細井駿, 田邊紘基, 林和毅, 渡辺量朗

Graduate School of Chem. Sci. and Tech., Tokyo Univ. of Sci., ○Shun HOSOI, Hiroki TANABE, Kazutaka HAYASHI, Kazuo WATANABE

近年、ナノスケール構造をもつ金属で起こる表面プラズモン共鳴 (SPR) の電場増強効果に関する研究が数多くなされており、化学センサーや太陽電池、光触媒などへの応用が期待されている。しかし、これまでの報告は貴金属である金や銀を用いたものがほとんどであった。我々は、高い触媒活性を持つ遷移金属であるパラジウム (Pd) の表面プラズモンに注目し、ナノスケール構造を持つ Pd 表面に吸着した分子の光反応における SPR の効果を探索している。本研究では、SPR 効果を評価するための基準データを得る目的で、SPR の生じない平坦な Pd(111) 表面における吸着分子の光反応性の測定を行った。吸着分子として CO および O₂ を選び、それらの紫外レーザー光 (波長 266 nm) 照射前後の状態を昇温脱離法 (TPD) で観測した。ピーク強度の変化から光反応断面積 (PCS) を算出したところ、CO では 10^{-22} cm²、O₂ では 10^{-19} cm² のオーダーであることが分かった。文献値の存在しない CO については、その PCS は観測限界に近い極めて小さな値であり、一方、O₂ の PCS は文献値とほぼ一致する結果となった。これらの結果を基準として用い、今後、ナノスケール構造を作成した Pd 表面における分子の光反応に対する SPR 励起効果の探索を行う。

STMによるSi(113)表面熱酸化プロセスの解析

Analysis of thermal oxidation process of Si(113) surfaces using scanning tunneling microscopy

横浜国立大学¹, 物質材料研究機構² ○小川新¹, 田中博也¹, 大野真也¹, 三木一司², 田中正俊¹

Yokohama National University¹, National Institute for Materials Science²

○Arata Ogawa¹, Hiroya Tanaka¹, Shinya Ohno¹, Kazushi Miki², Masatoshi Tanaka¹

近年、立体構造トランジスタの開発により、MOS 界面に使用されるシリコン高指数面上に形成される酸化膜の詳細な理解が求められている。本研究では、高指数面の中で平坦で安定な構造を持つ Si(113)面に着目した。Si(113)面の酸化過程に関しては、MüssigらによるSTMの報告があるが[1]、原子レベルでの表面構造の詳細は未だ明らかにされていない。本研究では、高分解能のSTM像に基づいてMüssigらが提案した酸化モデルの妥当性を確かめること、バイアス依存性の検討に基づいてより詳細の酸化モデルを構築することを目的として実験を行った。また、Si(113)3×1表面の構造モデルについても再検討を行った。

実験は走査型トンネル顕微鏡 (JEOL 社製 JSTM-4500XT) を用い、ベース圧力 2×10^{-8} Pa の超高真空槽にて行った。STMの探針として、室温観察でPtInまたはNb、高温観察でW(直径0.3mm)を用い、試料はSi(113)基板(B-doped p-type $1 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$)を用いた。熱酸化の実験では、酸素ガスをバリアブルリークバルブを用いて 1.3×10^{-5} Pa から 1.3×10^{-3} Pa までの圧力、曝露量 $1 \sim 5$ L の条件でSi(113)試料に曝露した。

高温で現れるSi(113)3×1構造について、STM像で観測された輝点と酸素の吸着サイトとを対応づけることにより、Ranke3×1構造と呼ばれる構造が妥当であることを確認した。また、熱酸化を行ったSi(113)酸化表面についてバイアス依存性の測定を行った。準安定サイトに吸着した酸素分子が解離吸着により安定構造を形成し、主に5員環とアドアトムのバックボンドに吸着すること、およびこれと同時に酸化による歪みを緩和するため5員環を構成するSi原子の表面拡散が起こることが分かった。

参考文献

1) H. -J. Müssing, J. Dabrowski and S. Hinrich, Solid-State Electronics **45** (2001) 1219.

Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B 表面上に成長した Bi(110)薄膜の電子状態

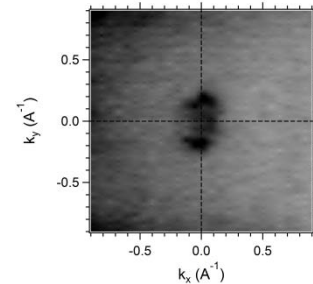
Electronic structure of Bi(110) thin films grown on a Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B surface

東工大総理工¹, あいちSR², 名大SRセ³, 名大院工⁴, KEK-PF⁵ ○中辻寛¹, 宍倉一輝¹, 吉池雄作¹, 鈴木順也¹, 山崎詩郎¹, 渡辺義夫², 仲武昌史², 伊藤孝寛^{3,4}, 間瀬一彦⁵, 平山博之¹

Dept. of Materials Science and Engineering, Tokyo Tech.¹, Aichi SR², NUSR³, Grad. School of Engineering, Nagoya Univ.², KEK-PF⁵ ○K. Nakatsuji¹, K. Shishikura¹, Y. Yoshiike¹, J. Suzuki¹, S. Yamazaki¹, Y. Watanabe², M. Nakatake², T. Itoh^{3,4}, K. Mase⁵, H. Hirayama¹

Bi(110)薄膜は、その表面電子状態がラシュバ効果によるスピン分裂を示すなどの興味深い性質をもつことが知られている。一方(110)薄膜の場合には、バルク(A7)構造以外に、2原子層が対になった黒リン(BP)構造が安定となりえて電子状態も大きく違うことが予想され¹⁾、さらにBP構造は2次元トポロジカル絶縁体相となりうることも指摘され²⁾、その電子状態は非常に興味深い。今回我々は、Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B表面を基板に用いてBi(110)超薄膜を作製し³⁾、室温での角度分解光電子分光(ARPES)測定によって電子状態を調べた。

実験はあいちSR BL7U 及び KEK-PF BL13Bにて、約12 MLと25 MLの2種類の膜厚の試料について行った。 $h\nu=70$ eVでのARPES測定から得られたフェルミ面を右に示す。 Γ 点の周囲にみられる円形のフェルミ面はBi由来のもので、先行研究での報告と良い一致を示している。またこのときM点付近にはバンドギャップが存在することが明らかとなり、先行研究のバンド計算におけるBP構造の特徴と一致した。



参考文献

- 1) G. Bian et al., PRB **90** (2014) 195409.
- 2) Y. Lu et al., Nano Lett. **15** (2015) 80.
- 3) I. Kokubo et al., PRB **91** (2015) 075429.

Bi 薄膜へのアルカリ金属吸着による電子ドーブと表面ポテンシャル変形

Electron doping and surface potential deformation caused by
alkali-metal adsorption on Bi thin films

東大物性研¹, NSRRC², 広放射光³, Nat' l Tsing Hua Univ.⁴, 東大理⁵ ○伊藤俊¹, 染谷隆史¹,
Feng B.-J.¹ Chen W.-C.², Cheng C.-M.², 有田将司³, 高山あかり⁵, Lin C.-H.⁴, 飯盛拓嗣¹, 山本
達¹, 生天目博文³, 谷口雅樹³, 小森文夫¹, Tang S.-J.⁴, 松田巖¹
ISSP¹, NSRRC², Hiroshima Univ. Synch. Rad. Center³, Nat'l Tsing Hua Univ.⁴, Sch. Sci., Univ. of Tokyo⁵ ○S. Ito¹,
T. Someya¹, B.-J. Feng¹, W.-C. Chen², C.-M. Cheng², M. Arita³, A. Takayama⁵, C.-H. Lin⁴, T. Iimori¹, S. Yamamoto¹,
H. Namatame³, M. Taniguchi³, F. Komori¹, S.-J. Tang⁴, I. Matsuda¹

物質表面にアルカリ金属を吸着させると、吸着子から基板への電子ドーブとそれに伴う表面ポテンシャルの変形が生じる。前者の効果は、光電子分光によるバンド測定を通して調べられ、近年では新物質に対する電子ドーブ手法として盛んに応用されている[1, 2, 3]。しかし、後者の表面ポテンシャルの効果を実験的に直接捉えた報告は少なく、電子状態に対する詳細な影響は未だ未解明である。我々は、Bi 薄膜中に形成される表面バンドと量子井戸バンドをモデル系として、その上にK(カリウム)とCs(セシウム)を吸着させたときの影響を角度分解光電子分光によって調べた。電子ドーブにより表面バンドが波数に依存してシフトすることが初めて観測され、Bi 薄膜中の電荷密度分布に対応していることが分かった。さらに、吸着量が小さい領域で電子ドーブと逆向きのシフトが観測され、表面ポテンシャル変形の効果競合していることが分かった。講演では、これらのデータから明らかになったアルカリ金属吸着の描像を議論する。

参考文献

[1] T. Ohta *et al.*, Science **313**, 951 (2006). [2] Z. -H. Zhu *et al.*, PRL **107**, 186405 (2011). [3] J. Kim *et al.*, Science **349**, 723 (2015).

Photogalvanic Effect on Spin-splitting Surface States in Bi and Bi/Ag Thin Films

○Di Fan, Hirotaka Ishihara, Rei Hobara, Akari Takayama, Ryota Akiyama and Shuji Hasegawa

Department of Physics, University of Tokyo, Japan

The Rashba effect induced by the spin-orbit coupling at the surface or the interface is one of the most important physical phenomena which has abundant possibilities for spintronic devices, since it allows us to manipulate spin without the help of the magnetic field. Recently, the photogalvanic effect has been reported in the spin-splitting materials such as topological insulator Bi_2Se_3 [1], transition metal dichalcogenides WSe_2 [2]. In this study, we use circular polarized light to make an in situ investigation on two dimensional Rashba system, thin films of Bi(111) and Bi/Ag(111), with semiconductor lasers ($\lambda=405$ and 635 nm). The photo-voltage of samples was measured by rotating the $1/4\lambda$ plate to change the light polarization. We clearly observed the voltages generate by different polarized lights, in both Bi and Bi/Ag thin films. Furthermore, the sign of voltage induced by circular polarized would reverse when the angle of incidence was reversed with respect to the surface-normal. These results indicate the spin-momentum locking in the Rashba system. In our presentation, we will report the details of the origin of the each component, and discuss the results.

Reference

- [1] J. W. McIver *et al.*, nature nanotechnology **7**, 96 (2012).
- [2] H. Yuan *et al.*, nature nanotechnology **9**, 851 (2014).

Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B 基板表面上の Ag 超薄膜における埋もれた界面構造の STM/XRD 測定

An STM/XRD measurement of the buried interface structure for Ag/Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B system

東工大・総理工 ○吉池雄作, 山崎詩郎, 中辻寛, 平山博之

Tokyo Institute of Technology ○Yusaku Yoshiike, Shiro Yamazaki, Kan Nakatsuji, Hiroyuki Hirayama

金属/半導体基板界面の構造を知る事は、ショットキーデバイスなどによる電子素材の性能を向上させる上で不可欠である。従って、金属薄膜下に埋もれた基板表面との界面構造を理解する事は重要である。これまでの先行研究では、STM(走査トンネル顕微鏡)を用いて Pb/Si(111)7x7 表面上で界面と思われる周期的なパターンを観察したことに成功している。しかしながら、そのパターンが QWS(量子井戸準位)による共鳴で現れているのか、それとも界面での Pb と Si 原子の格子整合によるものなのか特定できていない。そこで、本研究では Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B 基板表面上に成長した、Ag 超薄膜表面との界面構造を、STM を用いて表面から薄膜越しに界面構造を原子スケールで観察する事を試みた。

FIG.1(a)は Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B 基板表面の STM 像を示している。この基板表面に対して Ag 超薄膜を成長させ、表面の STM 観察を行った結果、FIG.1(b)に示す様な基板表面の $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ の周期性とは異なる 3×3 の周期的な構造が現れていた¹⁾。この構造は、現段階では Ag と Si 原子による格子整合が生じた topographic なものと考えられる。更に、Spring-8(BL13XU)にて表面 X 線回折によるロッキングカーブ測定を行った結果、Ag/Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B 界面では基板表面の周期性が保持されている事が明らかとなった。当日は実験の詳細について議論する。

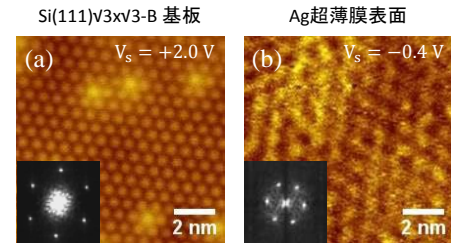


FIG.1.(a) Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B 基板表面の STM 像

(b) Ag 超薄膜表面の STM 像

参考文献

1) Y. Yoshiike et.al. Appl. Phys. Lett. **104** 191605 (2014).

SrTiO₃ 基板上の FeSe 薄膜の作成と構造評価

Growth and structure of FeSe films on SrTiO₃

東工大・理 ○田中友晃, 芳野諒, 平原徹

Department of Physics, Tokyo Institute of Technology ○Tomoaki Tanaka, Ryo Yoshino, Toru Hirahara

1. はじめに

超伝導は応用上重要であるとともに、量子力学の性質が巨視的に現れる現象であり、基礎科学としても興味深い。最近鉄系超伝導体が BCS 理論で記述されない高温超伝導体として注目されている。その中でも FeSe は単純な結晶構造を持ち超伝導発生メカニズムを探る上で有用と考えられている。2012 年に SrTiO₃ 基板上に 1 ユニットセルの FeSe 薄膜を蒸着させることで、60 K という高い転移温度を持つことが発見された¹⁾。これはバルク FeSe の転移温度が 8 K²⁾であることを考えると特異である。しかし超伝導転移温度が高い理由、さらにこれを高める研究がなされているものの、その成長様式などの基礎的な研究はあまりなされていない。そこで本研究では SrTiO₃ 基板上の FeSe 薄膜の成長様式を詳細に調べることを目的とした。

2. 実験方法

SrTiO₃(001) 上に FeSe 薄膜を作成し、構造評価を行った。FeSe 薄膜の成長には、分子線エピタキシー法を用いて反射高速電子線回折 (RHEED) 観察により薄膜成長の様子をリアルタイムで測定した。また作成した薄膜を走査トンネル顕微鏡 (STM) により表面観察をして薄膜の平坦性や高さ分布を測定した。さらに試料の作成条件 (蒸着時間や基板の温度) を変え、薄膜成長の様子を STM で評価した。

3. 実験結果

基板の温度の上昇により FeSe の成長様式が 2 次元島状成長からステップフロー成長へと変化した。また、薄膜成長時の高さについての情報も得られた。

1) Wang Qing-Yan *et al.*, Chin. Phys.Lett. **29**, 037402 (2012).

2) Fong-Chi Hsu *et al.*, Proc.Natl.Acad.Sci. **105**, 38 14262 (2008).

トポロジカル絶縁体及びフェリ磁性体界面におけるスピン・電子状態の研究

Study of the spin and electron state at the interface
between topological insulator and ferrimagnet

東大物性研¹, Engineering, UCLA², 東工大理工³, 阪大産研⁴

○久保田雄也¹, 村田晃一², 宮脇 淳¹, 小澤健一³, 白澤徹郎¹, 山本真吾¹, Ro-Ya Liu¹, Baojie Feng¹,
山本達¹, 菅滋正⁴, 原田慈久¹, Kang L. Wang², 松田巖¹

ISSP, the Univ. of Tokyo¹, Engineering, UCLA², Tokyo Tech.³, ISIR, Osaka Univ.⁴

○Y. Kubota¹, K. Murata², J. Miyawaki¹, K. Ozawa³, T. Shirasawa¹, Sh. Yamamoto¹, R.-Y. Liu¹, B. Feng¹,
S. Yamamoto¹, S. Suga⁴, Y. Harada¹, K. L. Wang², I. Matsuda¹

トポロジカル絶縁体 (TI) [1]と磁性体を組み合わせた物質では、その界面で特異な強磁性が発現することが知られている。フェリ磁性絶縁体であるイットリウム鉄ガーネット (YIG) 上に TI である Bi_2Se_3 を成長させると TI の強磁性発現温度は 130 K にも達し、新デバイスへの実用化に向けて大きな期待が寄せられている[2]。しかし、その磁性のメカニズムは解明されていない。そこで本研究では、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{YIG}$ ヘテロ接合に対して角度分解光電子分光 (ARPES) と Fe L 端の X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定を行い、磁性発現機構を検証した。図 1 に室温 (RT) と $T = 30 \text{ K}$ で測定した 6 QL- $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{YIG}$ の ARPES スペクトルを示す。本講演ではさらに XMCD 測定結果も加え、界面におけるスピン・電子状態について考察する。

参考文献

- 1) X.-L. Qi *et al.*, Rev. Mod. Phys. **83**, 1057 (2011).
- 2) M. Lang *et al.*, Nano Lett. **14**, 3459 (2014).

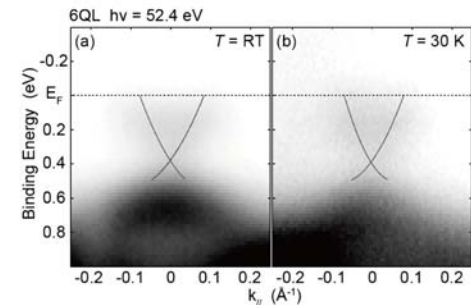


図 1 : 6 QL- $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{YIG}$ の ARPES 結果

Bi₂Te₃ 基板上の Te 薄膜の成長と電子状態Growth and Electronic Structure of a tellurium Thin Film on Bi₂Te₃

東工大・理 ○奥山裕磨, 杉山裕弥, 平原徹

Department of Physics, Tokyo Institute of Technology, ○Yuma Okuyama¹, Yuya Sugiyama, Toru Hirahara

近年トポロジカル絶縁体に次ぐ新たなトポロジカル物質として、ワイル半金属が注目を集めている。ワイル半金属はバルクに 3 次元のディラックコーンを持ち、低温で相対論におけるワイル粒子のように振る舞うという特徴がある。また、このディラックコーンの交点(ワイル点)はトポロジカルな性質を持ち、摂動によるバンド構造の変化に対して安定に保たれる[1]。最近 TaAs などの化合物がワイル半金属であると理論・実験両面から実証された[2]。

2015 年に高圧下における三方晶 Te 単結晶が単元素ワイル半金属であると提案された[3]。しかし、高圧下の Te のバンド構造を直接測定しディラックコーンを確認するのは困難である。そこで、本研究では Te 薄膜を格子定数がわずかに異なる Bi₂Te₃(111) 基板の上にエピタキシャル成長させ、高圧下における歪みを再現することを試みた。薄膜作成は反射高速電子線回折(RHEED)を用いて成長の様子をリアルタイムにモニターした。結晶構造解析の結果、Bi₂Te₃上の Te 薄膜は(10-10)面に配向した 6 ドメイン構造をしていることが分かった。また角度分解光電子分光 (ARPES) を用いて作成した Te 薄膜のバンド分散測定を行った結果、理論的にワイル点の存在が予測されている H 点のフェルミ準位付近に状態があることが確認できた。当日はその詳細を報告する。

参考文献

1) 村上修一, 表面科学 Vol. 36. No.3, pp. 135-140, (2015). 2) B. Q. Lv *et al.*, Phys. Rev. X **5**, 031013 (2015); B. Q. Lv *et al.*, Nat. Phys. **11**, 3426 (2015); L. X. Yang *et al.*, Nat. Phys. **11**, 3425 (2015). 3) M. Hirayamara *et al.*, Phys. Rev. Lett. **114**, 206401 (2015).

アナターゼ型 TiO₂(101) 表面の N ドープ誘起電子状態

Electronic states derived by N-doping on Anatase TiO₂ (101) surfaces

東京大学生産技術研究所 ○長塚直樹, 浅川寛太, 福谷克之

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo ○Naoki Nagatsuka, Kanta Asakawa, Katsuyuki Fukutani

TiO₂ は、ワイドギャップの半導体であり、光触媒のモデル物質として知られ、さらにガスセンサーや透明導電膜への応用が期待されている。アナターゼ型はルチル型と比べて良好な電気伝導を示し¹⁾、さらに光触媒活性も高いことが知られているが²⁾、その起源は長年未解明である。物質の電子状態は、キャリアの生成過程や寿命に大きく影響を与えるが、欠陥のないルチル型とアナターゼ型 TiO₂ の電子状態は、ほぼ一致している³⁾。

本研究では、アナターゼ型 TiO₂(101) 表面上の N ドープ誘起電子状態を X 線光電子分光法と紫外光電子分光法により測定した。図 1 に N をドープした時の UPS の変化を示す。N をドープした表面では、試料加熱前後で、それぞれフェルミレベル下 3.0 eV と 2.3 eV にギャップ中準位を観測した。このときの、仕事関数や表面の電気双極子の変化とあわせて、ギャップ中の準位の起源を議論する。

参考文献

- 1) Y. Furubayashi *et al.*, Thin Solid Films 496 (2006) 157.
- 2) K. Ozawa *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. 5 (2014).
- 3) A. G. Thomas *et al.*, Phys. Rev. B 75 (2007) 035105.

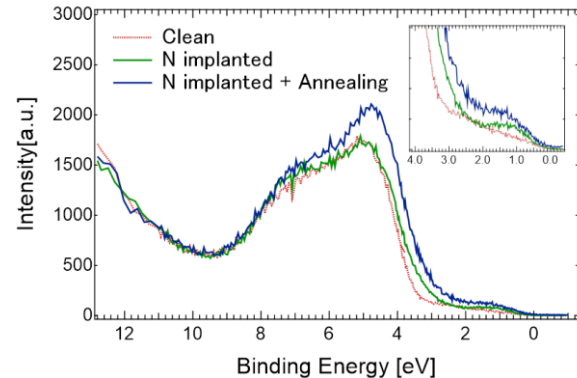


図 1 N ドープをしたアナターゼ型 TiO₂(101) 表面の UPS の変化

TiO₂(110)表面の sub-surface Ti サイトにおける余剰電子の強い局在化

Strong electron localization at sub-surface Ti sites in a rutile TiO₂(110) surface

東工大院理工¹, 東大院理², 理研 CEMS³, 物材機構⁴, 東北大 AIMR⁵

○清水亮太¹, 神坂英幸², 岩谷克也³, 大澤健男⁴, 白木将⁵, 長谷川哲也², 一杉太郎^{1,5}

Tokyo Tech.¹, Univ. Tokyo², RIKEN³, NIMS⁴, Tohoku Univ.⁵

OR. Shimizu¹, H. Kamisaka², K. Iwaya³, T. Ohsawa⁴, S. Shiraki⁵, T. Hasegawa², and T. Hitosugi^{1,5}

[序] 二酸化チタン(TiO₂)の電子輸送や光触媒反応においては、バンドギャップ内に生成する欠陥準位の関与が議論されている。さらに、欠陥準位にトラップされた電子の空間分布も微視的なメカニズム解明にむけて重要な情報である。従来 TiO₂ 表面では、酸素欠損で生じる余剰電子が、バルク内部同様に隣接した Ti 原子に局在すると考えられてきた[1]。しかし、近年の走査型トンネル顕微鏡/分光法(STM/STS)によれば、表面酸素欠損近傍における余剰電子は隣接する Ti 数原子に渡って広がっており[2]、その空間分布はバルク内部と異なると報告された。そこで本研究では、原子スケールでの構造・電子状態評価が可能な STM/STS を用いて、ルチル型 TiO₂(110)清浄表面の第 2 層目 Ti(Ti_{sub})サイト上に存在する欠陥の電子状態を調べ、表面からの深さに依存した余剰電子の空間分布を検討した。

[実験と結果] 信光社製のルチル型 TiO₂(110)単結晶基板を用い、20%フッ化水素酸による化学エッチングを施した。超高真空内において、サンプル裏面に蒸着した Pt 薄膜を通じて直流通電加熱を行い、500°C にて脱ガス後に 1050°C にて 5 分の加熱処理した後、78 K において STM/STS 測定を行った。

非占有状態の STM 像では、従来から知られている最表面の酸素欠損(V_O)と残留水分子の解離吸着による水酸基(-OH)の他に、5 配位 Ti 列上に緩やかな凸構造をもつ欠陥を確認した。単位格子を重ねたところ、この欠陥中心は最表面原子サイトではなく、表面第 2 層目の Ti_{sub} サイト直上と特定された。また、欠陥準位の局所状態密度マップにおいては、この Ti_{sub} サイト直上でのみ余剰電子が強く局在していた。第一原理計算を行った結果、この欠陥は Ti_{sub} サイトに余剰電子が局在したポーラロンで説明され、表面第 2 層目からバルク同様の局在性を示すことがわかった。

[参考文献] 1) U. Diebold, Surf. Sci. Rep. **48**, 53 (2003).

2) T. Minato *et al.*, J. Chem. Phys. **130**, 124502 (2009).

終端面を制御した SrTiO₃ 表面における電子状態の観測

Electronic States of Termination-Controlled Surfaces of SrTiO₃(001)

東大生研 ○小川翔平, 長塚直樹, 小倉正平, 福谷克之

Inst. of Ind. Sci., The Univ. of Tokyo ○S. Ogawa, N. Nagatsuka, S. Ogura and K. Fukutani

SrTiO₃ (001)はTiO₂層とSrO層が交互に積層した構造となっており、結晶学的に2つの異なる終端面を持つ。化学エッチング処理によるTiO₂終端面の制御¹⁾が確立したことを契機に、TiO₂終端をもつSrTiO₃に関する研究が詳細に進められてきた。一方で、SrO終端をもつ表面では、特有の表面電子状態が理論的に予測されているものの²⁾、実験的な理解はほとんど進んでいない。本研究では、加熱処理によるSrTiO₃(001)の終端面制御を行い、光電子分光法を用いてその表面電子状態を測定した。

先行研究³⁾を基に、未処理のSrTiO₃(001)を空気中にて電気炉を用いて加熱処理を行った。1275℃で72時間加熱することにより平坦な表面が得られ、SrO終端>85%の表面が得られたことを、原子間力顕微鏡及びオージェ電子分光法により明らかにした。また、HeI光源を用いた光電子スペクトルを測定したところ、図1のようにO2pバンドにおいてTiO₂終端の試料との違いが見られた。これは、最表面における配位子場の相違に起因したバンド構造の変化であると考えられる。

参考文献

- 1) M. Kawasaki et al., Science 266, 1540 (1994).
- 2) P. Delugas et al., Phys. Rev. B 91, 115315 (2015).
- 3) R. Bachelet et al., Appl. Phys. Lett. 95, 141915 (2009).

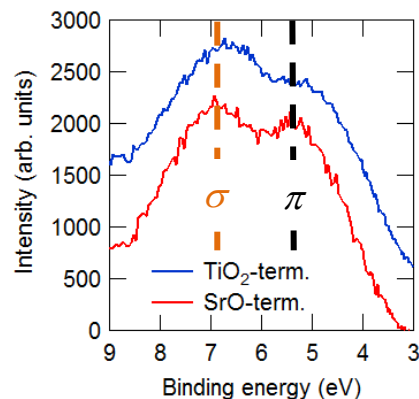


図1 異なる終端面に対する光電子スペクトル。TiO₂終端のπバンドがよりブロードになっている。

新機能を持った透明導電膜の開発：酸化スズと酸化チタン

Development of transparent conductive thin films with novel functions: SnO₂ and TiO₂

KAST¹, 東大院理² ○中尾祥一郎¹, 廣瀬靖^{1,2}, 長谷川哲也^{1,2}

KAST¹, The Univ. of Tokyo² ○Shoichiro Nakao¹, Yasushi Hirose^{1,2}, Tetsuya Hasegawa^{1,2}

透明導電性酸化物 (transparent conductive oxide, TCO) は可視光透明性と高い電気伝導性を併せ持つ材料である。近年、薄膜 (透明導電膜) の形で太陽電池や液晶ディスプレイ等の透明電極として幅広く使われている。我々は従来材料 (Sn:In₂O₃ (ITO) や F:SnO₂ (FTO) など) にない新機能を持つ TCO の開発に取り組んできた。

酸化スズ (SnO₂) は古くから知られている TCO であるが、成長制御 (シード層) により従来の方法に比べて移動度を 3 倍近く向上させる事に成功¹⁾している。その結果、従来材料では不可能な赤外透明性 (図) を達成しており、赤外光を利用する太陽電池等への応用が期待されている。

酸化チタン (TiO₂) 系は我々が 2005 年に発見した TCO である。スパッタ法による成膜の最適化の結果、殆どの応用に十分な基礎特性 (シート抵抗 30 Ω/□、可視光吸収率 5%) が得られている。本材料は TiO₂ の物性を反映して従来材料に無い特徴を示す。例えば UV オゾン処理によって低キャリア表面層を意図的に形成する事が可能である。この特徴を用いて有機薄膜太陽電池の透明電極と電子輸送層を一体化²⁾する事に成功した。

これらの TCO は従来材料に無い新機能を通じて新たなオプトエレクトロニクスの創生につながる可能性を秘めている。

謝辞：本研究は、JST、CREST の支援を受けたものである。

参考文献

- 1) S. Nakao, *et al.* : Appl. Phys. Express, **3** (2010) 031102.
- 2) I. Jeon, S. Nakao, *et al.* : Adv. Electron. Mater. in press. [DOI: 10.1002/aelm.201500341]

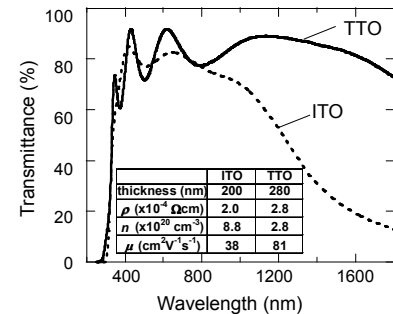


Fig. Transmittance of typical ITO and high mobility Ta:SnO₂ (TTO) films.

Experimental Determination of Effective Attenuation Length (EAL) of Photoelectrons in SiO₂ Thin Film

Motoyasu IMAMURA

National Metrology Institute of Japan, AIST

The attenuation length (AL) of the photoelectron have been an important problem in the quantitative measurements of x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger electron spectroscopy (AES). For a long time, inelastic mean free path (IMFP) have been used as the AL in the solid samples under an assumption that the photoelectron signals decrease following a exponential function when moving in the solid matrix to the surface. That is because IMFPs can be calculate easily using a predictive formula TPP-2M [1]. Recently, effective attenuation length (EAL) is proposed as a proper alternative of AL by Jablonski and Powell [2]. Several studies have shown the values of EALs for different film thickness on the overlayer measurements of some solid samples, however most ofthem are based on the theoretical calculations.

In this study, I determined EALs of the ultrathin silicon oxide layer in a wide energy range of 100–1000 eV using synchrotron radiation and discussed the dependence on the thicknesses of the thin film used for the determination of the EALs.

References

- [1] S. Tanuma, *et al.* :Surf. Interface Anal., **17** (1991) 927; *ibid.*, **20** (1991) 927.
- [2] A. Jablonski and C. Powell. Surface Science Reports, **47** (2002) 33.

高移動度 SnO₂ エピタキシャル薄膜の合成

Fabrication of high-mobility SnO₂ epitaxial thin film

東大院・理¹, KAST² ○福本通孝¹, 中尾祥一郎², 重松圭², 廣瀬靖^{1,2}, 長谷川哲也^{1,2}

The Univ. of Tokyo¹, KAST² ○Michitaka Fukumoto¹, Shoichiro Nakao²,

Kei Shigematsu², Yasushi Hirose^{1,2}, Tetsuya Hasegawa^{1,2}

【背景】 ZnO、In₂O₃、SnO₂に代表されるワイドギャップ酸化半導体は太陽電池や液晶ディスプレイなどの透明電極として重要である。このうち ZnO と In₂O₃ 薄膜の高品質化は精力的に行われており、バルク単結晶を超える移動度 (μ_{H}) が報告されている。しかしながら SnO₂ ではそのような高品質薄膜の報告は無かった。

【実験】 パルスレーザー堆積法により TiO₂(001) 基板上に SnO₂ 薄膜を成長させた。キャリア濃度 (n_e) は Ta 置換によって制御した。

【結果と考察】 様々な条件で薄膜成長を試みた結果、基板温度 600 °C、酸素分圧 10 mTorr において、結晶性の良い 001 配向 SnO₂ エピタキシャル薄膜が得られた。図に得られた薄膜の輸送特性 (室温) と過去の文献値の比較を示す。 $n_e = 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 付近で非常に高い $\mu_{H} = 126 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ が得られた。この値は SnO₂ 薄膜の μ_{H} としては過去最高であり、バルク単結晶の値にも肉薄している。本試料の μ_{H} の温度依存性は負であり、室温付近の主な散乱機構がフォノン散乱である事が分かった。その一方、 n_e の減少と共に μ_{H} は単調に減少した。この振る舞いは粒界散乱や転位散乱が低 n_e 薄膜の μ_{H} を制限している事を示唆している。従って、バッファ層等によってこれらの散乱を抑制できれば、更なる高 μ_{H} 化が期待出来る。

謝辞： 本研究は、JST、CREST の支援を受けたものである。

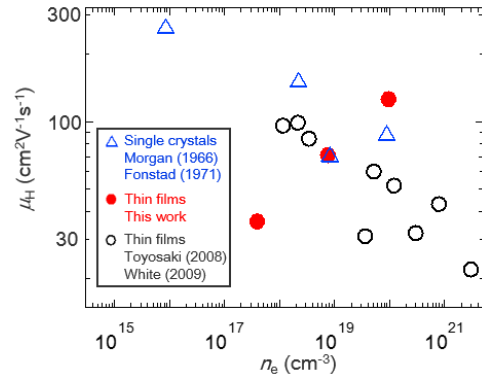


Fig. Hall mobility of SnO₂ single crystals (triangles) and epitaxial thin films (circles). Open symbols are literature data.

ヘリウムイオン顕微鏡を用いた積層型セラミックコンデンサ断面の アクティブ電圧コントラストの画像化

Active Voltage Contrast Imaging of Cross-sectional Surface of
Multilayer Ceramic Capacitor using Helium Ion Microscopy

物材機構¹, 太陽誘電株式会社² ○酒井 智香子¹, 石田 暢之¹

増田 秀樹¹, 永野 聖子¹, 小形 曜一郎², 藤田 大介¹

National Institute for Materials Science (NIMS), Japan¹, TAIYO YUDEN CO., LTD., Japan²

○Chikako Sakai¹, Nobuyuki Ishida¹, Hideki Masuda¹, Shoko Nagano¹, Yoichiro Ogata², and Daisuke Fujita¹

様々なデバイス(リチウムイオン二次電池等)の電位分布計測からデバイス性能向上のための設計指針を得ることができる。これまでに、走査電子顕微鏡やケルビンプローブフォース顕微鏡を用いて半導体等の試料表面の静電ポテンシャル分布を測定する試みがいくつか報告されている[1, 2]。我々は新しいナノスケール電位分布計測技術の開発を目的とし、高空間分解能(0.35 nm)を有するヘリウムイオン顕微鏡(HIM)を用いた、アクティブ電圧コントラストの画像化法による、積層型セラミックコンデンサ(MLCC)の電位分布計測を試みた。市販のMLCCを切断、機械研磨し、断面に現れた内部電極及び電極間(誘電体領域)の電位分布を測定するために、外部電極に電圧印加しHIM観察を行った。電圧印加を行わなかった場合、二次電子(SE)像にMLCC断面のニッケル内部電極領域とチタン酸バリウム誘電体領域間の物質コントラストを反映した像を得た。電圧印加を行った場合、接地した内部電極と正にバイアスされた内部電極間の電位差はコントラストに影響を与え、電圧コントラストとして観察された。さらに、誘電体領域では、接地した内部電極から正にバイアスされた内部電極にかけて電極間電位に影響を受けたSE強度の減衰が観察された。

この研究は主に文部科学省の委託事業「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」により実施された。

1) B. Kaestner et al., Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 2109. 2) K. Suzuki et al., J. Appl. Phys. **113** (2013) 064103.

SPM インデンテーションを用いたナノメートルサイズの硬度評価試験

Harness Test in Nanometer-Scale using SPM indentation

物質・材料研究機構¹ ○増田秀樹¹, 藤田大介¹

NIMS¹ ○Hideki Masuda¹, Daisuke Fujita¹

材料硬度試験法は、マイクロメートル・スケールではよく確立されているが、圧子の空間分解能の点から、より小さな構造を直接硬度試験することは困難である。本研究では緻密化した複合材料の機能性発現因子を解析するために、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を用いたインデンテーションによるナノ硬度試験を試みた。

球状炭素鑄鉄の棒材 (D4-D5 組成相当) を切断・研磨し、マイクロビッカース試験 (Shimadzu HMV-G21) および SPM インデンテーション試験 (Bruker multimode8 with ART D300 probe) を行った。この SPM プローブは 15 μN 程度までの力で押しつけ可能である。また、ビッカース圧子に比べ断面形状が円錐で先鋭 (開き角 10 度) である。そのため圧子形状と圧痕体積で規格化しビッカース硬度 H_V と比較できる硬度を算出した。

球状炭素鑄鉄の Fe-C マトリクス上で行った硬度試験では、 $H_V = 205$ および $H_{V(\text{SPM})} = 200\text{-}250$ 程度であり、二つの試験の結果は一致した。SPM インデンテーションの圧痕径は 100 nm 程度であり、微小領域の硬度を計測できることを示した。次いで、マトリクス内に析出した球状炭素構造上で硬度試験を実施したところ、球状炭素構造中には $H_{V(\text{SPM})} = 200$ および 700 という分布があることが示された。後者の値は、良質なグラファイトというよりは、sp³ 結合が多く含まれる硬質な炭素に近く¹⁾、グラファイトはナノ結晶化していると考えられる。さらにラマン分光により同様の断面を分析すると、球状炭素全体が非常にブロードなピークを示し、これを支持した²⁾。このような炭素が鑄鉄中に形成される背景には、溶湯中という高温・陽圧下条件が関連していると考えられる。

参考文献

1) H. Hofsäss, H. Binder, T. Klumpp, E. Recknagel : Diamond Related Mat., **3** (1994) 137.

2) M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito : Nano. Lett. **10** (2010) 751.

電位依存二重共鳴和周波発生分光法による界面電子構造のプロープ

Potential dependent double resonance sum frequency generation spectroscopy to probe electronic structure at electrochemical interfaces

物質・材料研究機構 ○野口秀典, Shuo Yang, 魚崎浩平

NIMS ○Hidenori Noguchi, Shuo Yang, Kohei Uosaki

界面選択性の高い和周波発生 (SFG) 分光法は、反射赤外吸収分光(IRAS)、表面増強ラマン分光(SERS)等の振動分光法と同様に電気化学の分野でも適用され、界面分子構造の情報を与えてくれる。一方、界面電子構造に関する情報は、電極触媒の性能を決める上でもその重要性が多く、理論計算から指摘されているにも関わらず、乏しいのが現状である。電気化学系では、溶液（主として水）の存在により超高真空系で使用されている光電子をプローブとした手法が適用不可能だからである。溶液中に埋もれた電極界面の電子構造に関する情報を得る手法は非常に限られており、光第二高調波発生分光法[1]や近年当グループで開発した電気化学その場 XPS 測定装置[2]の適用例が報告されている。

本研究では、電気化学 SFG 分光法を用い、入射する可視光のエネルギーを変えることで、界面分子構造だけでなく溶液中の界面電子構造もプローブ可能なシステムを構築し、Pt(111)電極上に吸着した CO 分子へ適用した。入射する可視光のエネルギーおよび電極電位に応じて、SFG 光の増強が観測された。現在のところ観測された SFG 増強は、フェルミ準位から Pt-CO の界面で形成される 5σ の非結合性軌道のエネルギー準位間の共鳴によるものであると考えている。

参考文献

- 1) Shuo Yang, Hidenori Noguchi, and Kohei Uosaki *J. Phys. Chem. C*, 119(46), 26056-26063 (2015).

連続イオンビームを用いた ToF-SIMS による
ラットの脳組織における生体分子の分布評価

The Evaluation of Biomolecular Distributions in Rat Brain Tissues
by means of TOF-SIMS Using a Continuous Beam of Ar Clusters

成蹊大・理工^{1, 2, 3}, 川崎医科大⁴, ヨテボリ大⁵, マンチェスター大^{6, 7, 8}, 〇中野秀亮¹, 横山有
太², 青柳里果³, 氷見直之⁴, John S Fletcher⁵, Nicholas P Locker⁶, Alex Henderson⁷,
John C Vickerman⁸

微小脳梗塞で DNA フラグメントである 8-OHdG(8-151hydroxy-20-deoxyguanosine) や過酸化脂質 4-hydroxy-2nonenal が検出されることがわかっているが、微小部分であるため分布の検討がほとんどできていない。本研究では ToF-SIMS を用いたこれらの生体分子の分布評価を試みた。また、虚血状態となった脳内血管周辺の特徴的な生体分子の分布の計測を試み、正常な脳の測定結果と比較した。マイクロ粒子を脳の血管に注入し虚血状態を生じさせた ラットの脳切片試料 (MS Rat) を連続イオンビーム (Ar1000+) を一次イオン源とする ToF-SIMS (J105, Ionoptika, UK) を用いて測定したデータを解析した。TOF-SIMS データは主成分分析で解析し、注目部位に由来する物質の検出を試みた。Ar クラスタ連続イオンビームを用いた ToF-SIMS による MS Rat 試料を測定した結果について、主成分分析をおこなったところ、MS Rat データの主成分の中に、虚血部分と一致する部分の特徴を表す成分が得られた (PC2 と 4)。そこで、負荷量から PC2 と 4 に寄与が高い二次イオンについて調べたところ、標的物質である DNA フラグメントや過酸化脂質に関連するフラグメントイオンの存在が示唆された。また、DNA フラグメントに由来する二次イオン (m/z 169.11 と m/z 312.45) に関しては、主成分得点イメージと同様に、MS Rat 試料の虚血部分に強い分布を示すことが確認できた。このように、一次イオン源に Ar クラスタを用いた TOF-SIMS は微小脳虚血部分において特徴的な二次イオンが検出することができ、分布が明確に示され、主成分分析は、スペクトルを解釈するのに有用であった。

エクソソームの基板吸着様態を利用した物理的特徴の抽出

Extraction of morphological features of exosomes adsorbed on substrates

横国大院工¹, がん研², 東京工科大³, 東北大院医工⁴

○伊藤 和希¹, 小川 裕太¹, 横田 圭司¹, 松村 幸子², 南澤 宝美后², 菅 加奈子², 芝 清隆²,
木村 康男³, 平野 愛弓⁴, 荻野 俊郎¹

Yokohama National Univ.¹, Cancer Inst.², Tokyo Univ. Technol.³, Tohoku Univ.⁴

○Kazuki Ito¹, Yuta Ogawa¹, Keiji Yokota¹, Sachiko Matsumura², Tamiko Minamisawa², Kanako Suga², Kiyotaka Shiba²,
Yasuo Kimura³, Ayumi Hirano-Iwata⁴, Toshio Ogino¹

エクソソームは細胞間情報伝達を担う細胞外小胞として知られ、がん細胞を含むあらゆる細胞から放出され体液中を漂っているため、非侵襲採取可能なバイオマーカーとして注目されている¹⁾。エクソソームがどの細胞から放出されたものなのかを特定する技術確立に向け、これまで抗原抗体反応といった化学的手法によるアプローチが試みられてきた²⁾。その一方でより安価かつ短時間で行える物理的特徴による放出元細胞特定法が注目を集めている。しかしながらエクソソームのナノスケールという特性上、観察手法が限られてしまい、特徴量として「大きさ」1変数しか抽出できていないのが現状である³⁾。我々は3種類のがん由来細胞由来のエクソソームをSiO₂/Si基板に吸着させ液中・大気中でそれぞれ原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察することにより、吸着タイプ(図1)や直径分布、内包物量、膜強度といった、より明確に放出元細胞を特定するために有用となる複数の特徴量抽出を行ったので報告する。

参考文献

- 1) A.V. Vlassov *et al.*, *Biochim. Biophys. Acta* **1820** (2012) 940-948.
- 2) Y. Yoshioka *et al.*, *Nat. Commun.* **5** (2014) 3591.
- 3) Shivani Sharma *et al.*, *Langmuir* **27** (2011) 14394-14400.

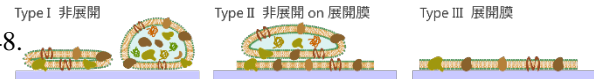


図1 3タイプに分類できるエクソソームの基板吸着様態

全反射高速陽電子回折(TRHEPD)による rutile-TiO₂ (110) (1×2)表面構造の決定

Determination of rutile-TiO₂ (110) (1×2) surface structure by total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD)

高エネ機構物構研, 北大触媒研^A, 原子力機構先端基礎^B

望月出海, 有賀寛子^A, 深谷有喜^B, 和田健, 一宮彪彦, 朝倉清高^A, 〇兵頭俊夫

Rutile-TiO₂ (110)表面は、超高真空下のアニーリングによって(1×2)周期構造が現れることが知られているがその詳細な原子配置は30年来の研究にもかかわらず決着していなかった¹⁾。そこで本研究は、最表面および近表面の構造解析にとりわけ威力を発揮する「全反射高速陽電子回折(TRHEPD)法」を用いて、rutile-TiO₂ (110) (1×2)表面の構造決定を試みた。

実験は、KEK-低速陽電子実験施設(SPF)にて行った。ここでは清浄な(1×2)表面からのTRHEPD回折パターンを視射角を変化(0~6°)させながら撮影し、00スポット強度の視射角依存性を抽出してロッキング曲線を得た。さらに過去に提案されている様々な構造モデルから出発して原子配置の微調整を繰り返し、ロッキング曲線の再現計算を行うことで、実験結果を正しく説明できるモデルを探索した。

最近発表されたWangら²⁾のモデルは、大西・岩澤らが提案したTi₂O₃モデル³⁾において最表面のTi-O結合を対称に配置する縛りを排除し、原子配置を最適化させたモデルである。我々もTi₂O₃モデルの非対称性を許容して原子配置を調整したところ、実験結果を最も良く再現できる配置が得られた⁴⁾。また対称性を保存した最適構造と非対称性を許容した最適構造のエネルギーをDFT計算で確かめたところ、明らかに後者が安定であった。従って、Wangらの理論計算結果と我々の構造解析の結果から、非対称Ti₂O₃モデルこそが、rutile-TiO₂ (110) (1×2)構造を正しく説明しているという結論に至った。

- 1) U. Diebold, Surf. Sci. Rep. **48** (2003) 53
- 2) Q. Wang et al., Phys. Rev. Lett. **113** (2014) 266101
- 3) H. Ohnishi and Y. Iwasawa, Surf. Sci. **313** (1994) L783
- 4) I. Mochizuki et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **18** (2016) 7085