

00004 グラフェンナノリボンFETにおける端欠陥の影響と最適構造探索

東京理科大学工学研究科¹

○高島健悟¹, 山本貴博¹

従来材料を遥かに凌駕する電気伝導特性により、グラフェンナノリボン（GNR）は次世代デバイス材料として注目を集めている。しかし、GNRの電気伝導特性は原子レベルの欠陥が端にあるだけで大きく影響を受ける事が知られている[1]。そこで、GNRをFETのチャンネル材料として用いる際に、エッジ乱れがFET特性に及ぼす影響を詳細に調べる必要がある。

我々のグループは、エッジラフネスを含んだGNRをチャンネル材料としたFET（図1）のデバイス特性をタイトバインディング近似と非平衡グリーン関数法を組み合わせることで、量子力学に基づく計算を用いて評価した。本研究ではデータの信頼性を高めるために100通りのサンプルを用意して計算を行った。

本研究により、リボン幅2.21 nm、ゲート長21.3 nmのGNR-FETでは、ラフネス濃度が高くなると、ドレイン電流値が小さくなることが分かった。さらに、ラフネス濃度が高くなると、電流値の変化だけでなく、サンプル毎のバラつきも大きくなることが分かった。特に、ラフネス10%を超えたあたりから、電流値の減少とバラつきの増大が激しくなった。解析を進めていくと、この著しいFET特性の変化はアンダーソン局在が原因であることを突き止めた[2]。また、端欠陥の効果を調べるだけでなく、端欠陥を利用したデバイス性能の向上方法も模索した。

参考文献

[1] K. Takashima and T. Yamamoto., APL, **104**, 093105 (2014).

[2] Kengo *et al.*, J. Appl. Phys. 119, 024301 (2016).

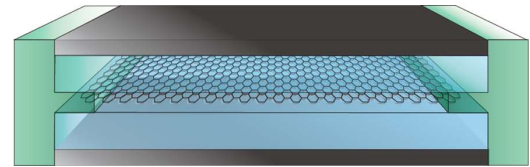


図1 端欠陥を含むグラフェンナノリボンFET

イオン液体の界面構造に水が及ぼす影響

東京理科大学

○川田将平, 佐々木信也, 宮武正明

近年、イオン液体の新規潤滑剤としての応用が期待されており、本研究ではシアノ系イオン液体である 1-ethyl-3-methyl imidazolium dicyanoamide ([EMIM][DCN]) の利用に着目した。このイオン液体は、摩擦面に吸着構造を形成することにより、摩擦低減をもたらすことがわかっている¹⁾。しかしながら、このイオン液体は親水性であり、不純物としての水をイオン液体内に取り込みやすく、物性の低下や潤滑特性の低下などを引き起こすことがわかっている。本研究では、[EMIM][DCN] の界面構造に水がどのように作用するのか原子間力顕微鏡を用いて調査した。マイカ上における [EMIM][DCN] の界面構造を周波数変調方式原子間力顕微鏡のダイナミックモードにより測定した結果を図 1 に示す。測定後、純水を 2wt % 滴下し、同様に測定した結果を図 2 に示す。[EMIM][DCN] 単体の時は、イオン液体由来の界面構造が確認されたが、純水を滴下することにより、界面構造が変化していることが確認された。純水とイオン液体がネットワークを形成するため界面構造の変化が起きたと考えられる。

参考文献

- 1) S. Kawada et al., Tribol. Int, 119 (2018) 474-480.

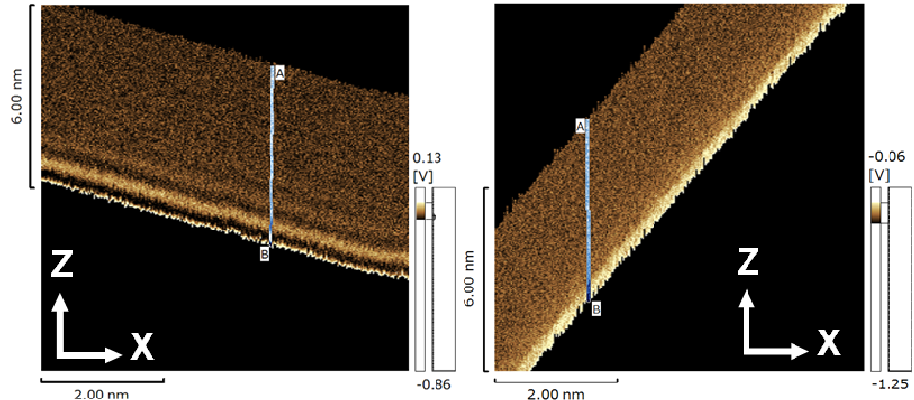


図 1 [EMIM][DCN] の界面構造

図 2 [EMIM][DCN]+純水の界面構造

00006

内包フラーレンの単分子電気伝導度の制御

東理大理¹, 東工大院理², 東工大院理³ ○長はる菜¹, 藤井慎太郎², 木口学³

内包物質を選ぶことでフラーレンの性質を制御できるため、内包フラーレンは新たな電子材料として注目されている。金属内包フラーレンでは、金属原子からフラーレンへの電荷移動によりフラーレンの電子物性が大きく変化する。一方、金属原子の内包によりフラーレンの反応性が高くなり、不可避免的に大きな分子間相互作用が働いてしまうため、個々のフラーレンの電子物性を十分に活かしていない。そこで、本研究では単分子での計測を可能とするブレイクジャンクション (BJ) 法により、個々の内包フラーレンの電気輸送特性の解明を目的とした。H₂O または Li⁺ を内包した C₆₀ について、大気中、走査型トンネル顕微鏡法と BJ 法を用いて表面観察および単分子電気伝導度の計測を行った。図 1 に伝導度計測結果を示す。それぞれの分子で

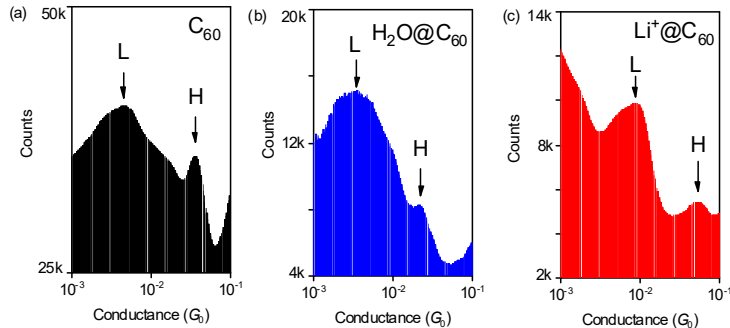


図 1. 内包フラーレン単分子の電気伝導度ヒストグラム

共通して 2 種類の伝導度が観測された。これは金電極と C₆₀ の間の界面構造の違いによるものと考えられる。また、H₂O の内包では C₆₀ の伝導度はあまり変化せず、Li⁺ の内包では C₆₀ の伝導度が 2~4 倍高くなることが分かった。これは H₂O と比較して Li⁺ は C₆₀ との相互作用が強く、C₆₀ から Li⁺ への電荷移動で LUMO が低エネルギー側にシフトし、電極のフェルミレベルと LUMO 軌道のエネルギー差が小さくなったためと考えられる。以上、内包物質を選ぶことでフラーレンの単分子伝導度の制御に成功した。

00007

硫化銀原子スイッチの動作機構の解明

東京工業大学理学院化学系¹○相場諒¹, 木口学¹

〔序〕固体電解質を金属電極で挟んだ原子スイッチは、電気化学反応を利用して伝導度の高低を切り替える素子である。伝導度の変化は金属接合¹⁾の形成、破断によるものとされているが、未だに金属接合の形成、破断の直接観察がされていない。本研究ではスペクトル測定を用いた動作機構の解明を目的とした。

〔実験〕銀、硫化銀、白金の三層構造からなる原子スイッチを作製した。液体ヘリウムを用いて冷却することで電気化学反応を抑制し、スイッチを高低の伝導度状態で凍結した。高伝導度、低伝導度状態で凍結したスイッチについて Point Contact Spectroscopy (PCS)、Transition Voltage Spectroscopy (TVS)をそれぞれ計測した。

〔結果・考察〕図1に PCS、TVS 計測の結果をそれぞれ示す。高伝導度状態において行った PCS 計測の結果、30meV 前後にピークが現れた。ピーク半値幅は温度に比例して増大しており、銀のフォノン励起によるピークであることが示された。高伝導度状態での銀フィラメントの形成が明らかになった。また低伝導度状態での TVS 計測により電子は 0.53meV のポテンシャル障壁をトンネリングしていることが示された。この障壁の高さは硫化銀のバンドギャップの半分に相当する。よって低伝導度状態において硫化銀が電極間に存在することが示された。以上より、硫化銀原子スイッチの動作機構は銀フィラメントの形成、破断であることを実験的に明らかにすることができた。

参考文献

- 1) A. Aiba, F. Demir, S. Kaneko, S. Fujii, T. Nishino, K. Tsukagoshi, A. Saffarzadeh, G. Kirczenow, M. Kiguchi, *Scientific Reports*, **7**, 7949 (2017)

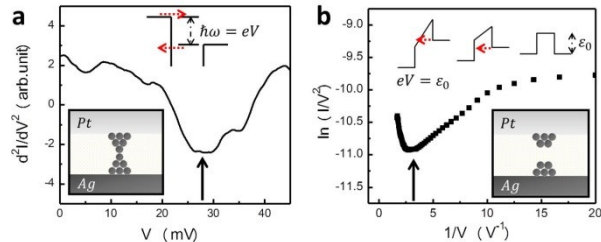


図1 (a)高伝導度状態の d^2I/dV^2 スペクトル
(b)低伝導度状態のFNプロット

00008

単一水/Pd 接合の構造解明

東京工業大学理学院化学系

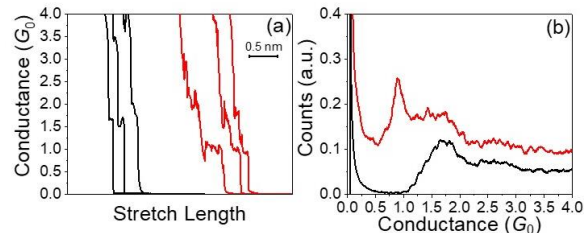
○福住理紗, 金子哲, 木口学

水-金属表面相互作用は水分解反応における触媒過程に関わるため、広く研究されている。近年、Pd 微小粒子上で水分解反応が進行することが報告され¹、Pd ナノ構造体と水との反応性は興味深い研究対象となっている。そこで本研究ではPd 原子接点と水分子との相互作用に着目した。

極低温・超高真空中で Mechanically Controllable Break Junction 法を用いて Pd 単原子接合を作製し、水分子を導入した。接合破断過程での電気伝導度変化を計測して得られた電気伝導度トレースを図(a)に示す。水導入前(黒線)と比べて、導入後(赤線)では $1.0 G_0$ ($2e^2/h$) 付近に新たなステップが観測され、伸長距離も平均して 0.2 nm 伸びた。すなわち、水導入後に Pd 単原子接合とは異なる構造をもつ、安定性の高い接合の形成が確認できた。図(b)はトレースを積算して得られた電気伝導度ヒストグラムである。導入後にトレースのステップと対応した $1.0 G_0$ のピークが確認できた。また、接合の振動エネルギーが得られる PCS 計測を行ったところ、水-Pd 振動に対応する 70 meV の振動モードが観測され、水素-Pd 振動は観測されなかった。水分子が分解されることなく、Pd 電極間を架橋していることが分かった。さらに、接合の電流電圧特性を調べることで、対称的な水単分子接合が形成されることが確認できた。以上、Pd 原子接点に水分子を導入することで、安定かつ対称的構造をもつ水単分子接合の形成を明らかにできた。

参考文献

1) Papas, B. N.; Whitten, J. L. *Int. J. Quantum Chem* **2010**, *110*, 3072-3079.



(a) 電気伝導度トレース (b) 電気伝導度ヒストグラム

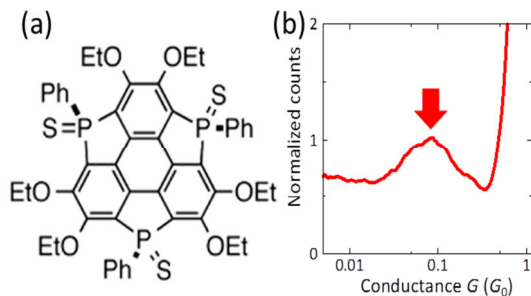
00009

スマネン誘導体を用いた単分子接合の電子伝導特性

東工大院理¹, 埼玉大院理工²○岩根 まどか¹, 藤井 慎太郎¹, 木口 学¹, 古川 俊輔², 斎藤 雅一²

伝導性の高い単分子接合は、微小電子デバイスにおける結線材料などへの応用が期待され、注目を集めている。高い伝導性を示す単分子接合の作製方法として、 π 共役分子を金属電極に直接接続する方法が報告されている¹⁾。一方、この接続方式では、金属と π 分子間の結合がAu-Sなどの共有結合と比較して弱く、形成した単分子接合の安定性が低いという課題がある。そこで、本研究では伝導性が高く、かつ安定性に優れた単分子接合の形成を目的とした。用いる分子として、スマネンの外側にホスフィン硫フィド基を3つ付加させたPSスマネン(図(a))に注目した。PSスマネンは、Sを介してAu電極に強く結合することが出来、また中心の π 骨格もAu電極に直接接続することが出来る。単分子接合は、STM-BJ法を用いて作製した。図(b)にPSスマネン単分子接合の電気伝導度ヒストグラムを示す。0.1 G_0 にピークが観測され、PSスマネン単分子接合の電気伝導度が0.1 G_0 と決定された。この値は、アンカー基を用いた単分子接合において最も高い伝導度を示すベンゼンジチオール単分子接合²⁾より1桁高い値である。また、コンダクタンスヒストグラムにおける0.1 G_0 ピーク強度の比較から、PSスマネン単分子接合はスマネン単分子接合より安定であることが分かった。以上、PSスマネンを用いて高い伝導性と安定性を併せ持つ単分子接合の作製に成功した。

参考文献 1) C. Liu et. al., *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 103103. 2) Y. Kim et. al., *Nano. Lett.* **2011**, *11*, 3734.



図(a): Syn PS スマネン (b): Syn PS スマネン単分子接合の電気伝導度ヒストグラム

00010 可変ナノギャップ電極を利用したアミノベンゼンチオール分子の光化学反応の制御

東工大理¹ ○松澤雄矢¹、金子哲、西野智昭、木口学

金属ナノギャップに光を照射すると局在表面プラズモンが励起され、ギャップ内に光増強場が形成される。近年、この光増強場を利用した光化学反応が注目を集めている。本研究では、光増強場の強度がナノギャップ幅に依存することに着目し、ナノギャップ幅による光化学反応の制御を目的とした。

実験では aminobenzenethiol (ABT) の光二量化反応 (図 a) に注目し、Mechanically Controllable Break Junction (MCBJ) 法を用いて作製した ABT 単分子接合について光照射実験を行った。単分子接合を利用することで、ギャップ幅を分子サイズに規定することが出来る。光化学反応の進行は、ABT の光重合反応によって生成する dimercaptoazobenzene (DMAB) を Surface Enhanced Raman scattering (SERS) により検出することで観測した。図 b に ABT 単分子接合に光照射をした際の SERS の時間変化を示す。DMAB 由来のピーク (1388 cm^{-1} 、 1438 cm^{-1}) が時間とともに強くなり、光二量化反応の進行が観測された。そして単分子接合を破断させ、ギャップ幅の大きな状態で計測したところ、反応速度の低下が観測された。以上、ギャップ幅による ABT の光二量化反応の制御に成功した。

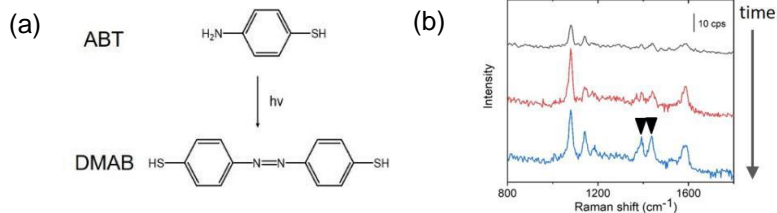


図 (a) ABT の光二量化反応。(b) ABT の SERS スペクトルの時間変化。DMAB 由来のピーク (1388 cm^{-1} 、 1438 cm^{-1}) が時間の経過とともに増大した。

構造揺らぎによる単分子接合の軌道エネルギー変化

東工大理院¹ ○一色裕次¹, 藤井慎太郎¹, 木口学¹

単分子が金属ナノギャップ空間に捕捉された構造をもつ単分子接合は、微小電子への応用が期待され注目を集めている。一方、単分子接合では一分子の構造揺らぎが電気伝導度などの物性に多大な影響を与える。このため、微小電子デバイスへの応用へ向けて、単分子接合の構造および電子物性のゆらぎの理解が求められている。そこで本研究では単分子接合の構造の揺らぎがその電子状態に与える影響を明らかにすることを目的とした。分子として pyrazine (PY), 4,4' bipyridine (BPY), 1,4-dianobutane (DAB), Fullerene (C₆₀) を用いた。それぞれの分子に対して STM-BJ (Scanning probe microscopy-based break junction) 法により単分子接合を作製し、単分子接合を伸張させながら I - V 特性の計測を行った。そして Landauer 理論に基づいた I - V 特性の解析 [1] から、単分子接合の伸張過程における分子軌道エネルギー (ε)

の変化を評価した。また密度汎関数法を用いて分子接合の伸張過程における電子状態計算を行った。図 1 に単分子接合の伝導度の対数値に対する ε の変化を示す。図 1 の横軸 ($\log \mathcal{G}$) は伸張距離に対応している。伸張距離に対する ε の変動幅に注目すると DAB は幅狭い分布を示し、伸張距離の増加にしたがって、BPY では ε が減少しているのに対して、C₆₀ では ε が増加している。伸張距離に対する ε の変化の方向は分子の形状が大きく反映していることが理論計算によって示された。

参考文献

1) Y. Komoto, Y. Isshiki, S. Fujii, T. Nishino, M. Kiguchi, Chem. Asia J. 12, 440-445 (2017)

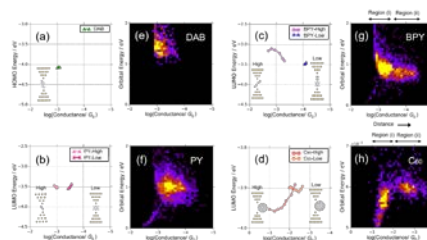


図 1. 電気伝導度 ($\log \mathcal{G}$) に対する分子軌道エネルギー (ε) の変化 (a, e) 1,4-dianobutane, (b, f) pyrazine, (c, g) 4,4'-bipyridine, (d, h) C₆₀

00012

ラシュバ効果を持つ単原子層超伝導体における面内臨界磁場の増大

物材機構 ○一ノ倉聖, 吉澤俊介, 内橋隆

空間反転対称性の破れた系においてはスピン軌道相互作用によってスピン分裂が生じ、スピン一重項-三重項混成、FFLO 状態といった特異な超伝導状態と上部臨界磁場の増大が期待される。これまで、反転対称性の破れた結晶構造を有するバルク物質において巨大な上部臨界磁場が報告されてきたが、それらは同時に重い電子系であるため、臨界磁場増大がスピン分裂のみによって生じるのか明らかでない。結晶の試料表面においては表面垂直方向の反転対称性が自然に破れているため、単純な金属であってもスピン分裂を伴う表面状態を持つ。特に、半導体清浄表面では、重金属の吸着によりラシュバ型にスピン分裂した電子状態が生じる。最近、超高真空中での低温測定技術の発達によって表面 2 次元系でも超伝導が観測できるようになり、ラシュバ効果との関連性が指摘されている。

本研究では、Si 表面上で Tl と Pb が 2 次元的に再構成した Si (111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Tl, Pb) に着目した。超高真空チャンバー内で分子線エピタキシーによって試料を作製し、真空・低温・磁場中での電気伝導測定を行った。両装置間の試料移動には、ロードロックに接続できる携帯用の超高真空チャンバーを用い、試料作製から測定まで一貫して超高真空内で行っている。これまで、ARPES 測定と電気抵抗測定により Si (111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Tl, Pb) は分裂幅 $E_R = 250$ meV と大きなラシュバ効果と $T_c = 2.3$ K の超伝導を併せ持つことがわかっており¹⁾、今回は新たに面内磁場中での特性を調べた。すると、5 T でもほとんど転移温度に変化がないことが明らかとなった。2 次元超伝導体では、平行磁場に対しては常磁性効果によって対破壊が起きる。BCS 理論によるとその値(パウリ限界)は $H_p = 1.86 \times T_c = 4.4$ T で与えられるが、今回観測された上部臨界磁場は明らかにその H_p を超えており、スピン分裂の影響を示唆する結果が得られた。

参考文献

- 1) A. V. Matetskiy, *et al.*: PRL 115, 147003 (2015).

00013

カーボンナノチューブの電気伝導における位相緩和の温度依存性

東理大工¹, 東理大総研ウォーターフロンティアサイエンス&テクノロジーセンター²,
東理大総研³, 神戸大工⁴

○石関圭輔¹, 笹岡健二², 小鍋哲^{1,3}, 相馬聡文⁴, 山本貴博^{1,3}

カーボンナノチューブ (CNT) の電気伝導特性において、格子振動は電気抵抗や伝導電子の位相緩和の両方に寄与する。こうした格子振動の影響はチューブ長に応じて大きく異なるため、CNT の電気伝導特性はチューブ長に応じて全く異なる特性を示す。電気抵抗とチューブ長との関係に注目すると、チューブ長が平均自由行程に比べて十分に短い場合にはバリスティック伝導、十分長い場合にはオーミック伝導を示す。一方、電子の位相干渉性とチューブ長との関係に注目すると、チューブ長が位相緩和長に比べて十分に短い場合にはコヒーレント伝導、十分に長い場合にはバリスティック伝導を示す。しかし、これらの特性がクロスオーバーする領域の伝導特性は、未だに十分な理解が得られていないのが現状である。

これまで、我々は開放系シュレディンガー方程式と分子動力学法を組み合わせた量子伝導シミュレーションを開発し、金属 CNT の室温でのバリスティック-オーミック伝導とコヒーレント-インコヒーレント伝導の2つのクロスオーバーを明らかにしてきた。¹⁾本研究では、異なる温度での伝導特性を調査し、様々な温度におけるその2つクロスオーバーと、平均自由行程と位相緩和長の温度依存性を明らかにした。

参考文献

1) K. Ishizeki, K. Sasaoka, S. Konabe, S. Souma, and T. Yamamoto, Phys. Rev. B 96, 035428 (2017).

00014 電気化学的手法による $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ 薄膜へのフッ化物イオン挿入

東大院理, ○山田邦, 近松彰, 小野塚智也, 丸山敬裕, 石上亮介, 長谷川哲也

近年、微細加工による半導体デバイスの技術革新が限界を迎えつつある中、更なる高機能化・省エネルギー化のための新原理エレクトロニクスとして、原子の脱挿入由来の物性制御が注目されている[1,2]。本研究では、高温超伝導の母物質である銅酸化物 La_2CuO_4 がフッ化物イオンを挿入することで超伝導を示すことに着目し[3]、フッ化物イオン脱挿入由来の物性制御を試みた。銅酸化物超伝導体 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ (LSCO) の単結晶薄膜に対し、 $n\text{-(C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 溶液を電気化学的に反応させることで $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}\text{F}_x$ が生成され、超伝導転移温度を変調させることに成功したので報告する。

図 1(a)に電圧印加前後での 2θ - θ X 線回折(XRD)パターンを示す。1.5 V の電圧が印加されることにより LSCO 006 のピークが低角側に移動した。この結果から、正の電圧印加によってフッ化物イオンが格子間に挿入され c 軸長が増加したと考えられる。図 1(b)に 2 K から 300 K の範囲での抵抗率の温度依存性を示す。電圧印加前の試料では、抵抗率が 19 K で急激に減少したのに対し、電圧印加後の試料ではこの温度が 22 K に上昇した。これら輸送特性の変化は LSCO 中の格子間位置にフッ化物イオンが挿入されたことで、キャリア濃度が増加したためと考えられる。

参考文献

- [1] J. leong *et al.*, Science. **339**, 1402(2013).
- [2] J. Shiogai *et al.*, Nat. Phys. **12**, 42(2016).
- [3] B. Chevalier *et al.*, Phys. C Supercond. **167**, 97(1990).

謝辞

本研究は JSPS 科研費 15H05424、16H06441 の助成のもと実施された。

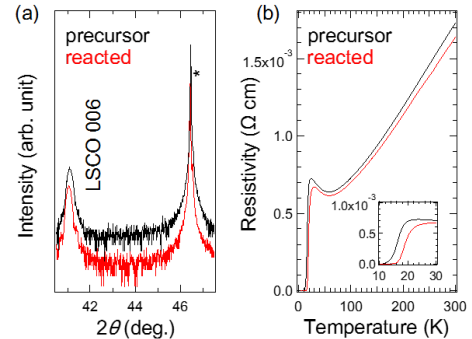


図 1. (a) 前駆体 (黒線) と電圧印加後試料 (赤線) の 2θ - θ XRD パターン。(b) 前駆体 (黒線) と電圧印加後試料 (赤線) の抵抗率温度依存性。

00015

自己凝集法 Sn ナノ粒子のサイズと均一性制御

Tailoring size and spatial uniformity of self-assembled Sn nanospheres

東大院・理 ○眞柄健斗, 中尾祥一郎, 福本通孝, 廣瀬靖, 長谷川哲也

The Univ. of Tokyo ○Kento Magara, Shoichiro Nakao, Michitaka Fukumoto, Yasushi Hirose, Tetsuya Hasegawa

【背景】ナノ構造のサイズと均一性の制御は、その実用化に極めて重要である。最近、我々は自己凝集した Sn ナノ粒子を太陽電池用透明電極のテクスチャ構造のテンプレートとして用いる事を提唱した¹⁾。しかし、太陽電池応用に必要な均一かつ 1-3 μm の Sn ナノ粒子を自己凝集法で作製した例はなかった^{2,3)}。

【実験】スパッタ法により非加熱ガラス基板上に前駆体 Sn 薄膜を堆積した。その後、大気暴露せずに真空中 300 $^{\circ}\text{C}$ でアニールする事で Sn ナノ粒子を作製した。表面構造は走査型電子顕微鏡によって観察した。

【結果と考察】均一な Sn ナノ粒子の作製には平坦性の高い薄膜が必要である。一方、典型的な Sn 薄膜は、基板との濡れ性の低さや速い表面拡散による連続膜形成の障害、および再結晶による巨大粒の生成などにより非常に荒い表面を示す。様々な成膜条件で Sn 薄膜の作製を検討した結果、高い成膜速度(2.3 nm/s)を用いる事で平坦性が大きく改善する事が分かった。内包図に示すように、平坦な Sn 薄膜を用いる事で均一に分布した Sn ナノ粒子を得る事に成功した。さらに Sn 薄膜の膜厚に応じて Sn ナノ粒子の粒径を 210 nm から 3.4 μm まで系統的に制御できた(図)。これらの均一かつ粒径の制御された Sn ナノ粒子は太陽電池の透明電極用テンプレートとしての応用が期待出来る。

参考文献

- 1) 福本ら、日本表面科学会第 2 回関東支部講演大会、P-06、2017 年
- 2) Kim *et al.*, ACS Nano **6**, 265 (2012).
- 3) Kryshtal, Appl. Surf. Sci. **321**, 548 (2014).

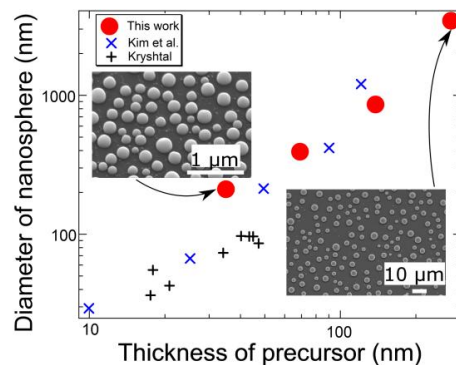


図. 前駆体膜の膜厚と Sn ナノ粒子の粒径の関係

00016 電気伝導度特性の連続計測による単分子接合の電子構造の解析

東京工業大学理学院¹

○小林柊司¹, 金子 哲¹, 木口 学¹

[序論] 単分子接合では、接合構造を変えると電子状態と電気伝導度が変化することが理論的に提案されてきたが、その詳細は完全には解明されていない。単分子接合の電子状態に関するエネルギー準位(ϵ_0)、電極と分子の相互作用の強さ(Γ)などの情報は、単分子接合の電流-電圧(I-V)特性から得られる。本研究では、ベンゼンジチオール(BDT)単分子接合の電子構造の電極間依存性を連続計測することで、接合構造、電子状態、電子物性の関連性を明らかにすることを目的とした。電子状態を評価するためにBreit-Wignerモデルに基づいてI-Vから ϵ_0 と Γ を求めた。

[実験] 本実験では、リン青銅基板上に電子線リソグラフィにより作製した金ナノ接合を用い、Mechanically Controllable Break Junction (MCBJ)により単分子接合を形成した。MCBJにより電極間距離を変えながら、単分子接合のI-Vを測定した。I-V曲線をBreit-Wigner式によりフィッティングし、 ϵ_0 、 Γ を求めた。また、同じ実験データを透過モデルに従ったTVSにより解析し、エネルギー障壁の高さを見積もった。

[結果・考察] 単分子接合の電気伝導度(G)と Γ の電極間距離依存性を図に示す。接合距離が長くなるにつれて、 G は線形的に低くなった。Breit-Wignerモデルにより解析した結果、 Γ は G と同様に線形的に減少することが分かった。一方、 ϵ_0 はわずかながら増加した。TVSによっても、電極と分子軌道のエネルギー差は電極間距離により増加することが分かった。

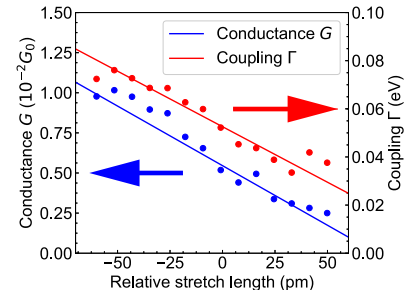


図. 電極間距離と G 、 Γ の関係

00017

島状成長した金属を用いた表面敏感電気伝導測定

東大生研¹, 東工大物質理工学院² ○小澤孝拓¹, 清水亮太², 一杉太郎², 小倉正平¹, 福谷克之¹

絶縁体や半導体表面は、光電子分光やSTMなどによって水素や水の吸着による状態密度の変化や吸着サイトが研究されてきた一方[1,2], その電気伝導度を直接観測することは容易ではなくマイクロ四端子測定法に限られてきた[3]. 本研究では酸化物基板表面にPdを島状成長させることでマイクロ端子に相当する系を擬似的に形成し、ミリ間隔以上の測定端子による表面敏感な抵抗測定に成功した.

測定は端子間隔8mm程度の二端子抵抗測定を用いた. 図1はSrTiO₃基板上にPd5nmをスパッタ成膜後、600℃アニールによってPdを凝集させた試料表面のAFM像である. 図2に試料温度90Kにて水を曝露した時の抵抗変化を示す. 水分子の吸着に伴い抵抗が~50%増加することを観測した. これらは島状成長した金属が間隔の狭い端子の役割を果たし、SrTiO₃表面の微小抵抗変化を観測したものと考えられる. 水や水素原子の吸着に対する表面電気伝導の応答について昇温脱離の結果を交えて議論する.

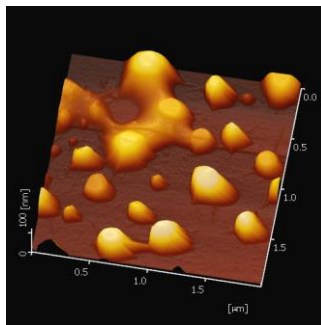
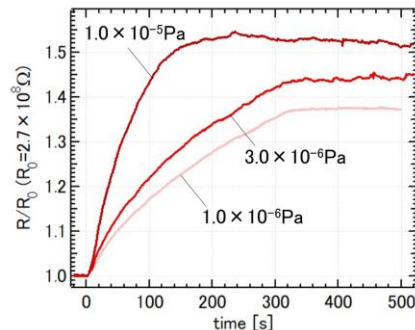
図1 Pd/SrTiO₃ 試料表面のAFM像.

図2 90Kにて水曝露時の抵抗変化.

参考文献

- 1)K. Takeyasu *et al.*, J. Chem. Phys.**140**, 084703 (2014).
- 2)Z. Wang *et al.*, J. Phys. Chem. C **117**, 49 (2013) 26060.
- 3)S. Hasegawa *et al.*, Surf. Sci. **500**, 1-3 (2002) 84.

00019

トポロジカル絶縁体/磁性絶縁体超薄膜ヘテロ構造 における強磁性とサイズ効果の協奏・競合

東工大理¹, 筑波大数理物質² 奥山裕磨¹, 石川諒², 黒田真司², 〇平原徹¹

トポロジカル絶縁体に磁性を加えて時間反転対称性が破れると、ディラックコーンにギャップが開き、量子異常ホール効果などの現象が発現する[1]。以前我々はトポロジカル絶縁体 Bi_2Se_3 と強磁性絶縁体 MnBi_2Se_4 のヘテロ構造を作製し、時間反転対称の破れに起因したギャップを確認した[2]。一方、膜厚が薄い三次元トポロジカル絶縁体は、サイズ効果による薄膜裏面と表面の表面状態の混成(ハイブリダイゼーション)によってもギャップが開くことが知られている[3]。そのため、量子異常ホール効果を示す磁性トポロジカル絶縁体 $\text{Cr}_x(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ は膜厚が薄い場合、ハイブリダイゼーションギャップと磁性ギャップの大小に起因して、ゼロ磁場でのホール抵抗の量子化に加えて、保磁力付近でホール抵抗がゼロのプラトーを示すことが報告されている[4]。しかし2つの効果によるギャップを直接実験で観測し、その大小を議論した例はない。

そこで、本研究ではサイズ効果に起因したギャップがみられる膜厚が1~5 QL (Bi_2Se_3 の成長単位で Se-Bi-Se-Bi-Se の5層)の Bi_2Se_3 と MnBi_2Se_4 のヘテロ構造を作製し、電子構造と磁化特性を測定することによって、ハイブリダイゼーションギャップと磁性ギャップの評価を行った。角度分解光電子分光の結果全ての膜厚でディラックコーン表面状態にギャップが観測され、その大きさは Bi_2Se_3 だけの場合よりも大きく、 Bi_2Se_3 の膜厚が薄いほど大きかった。また、SQUID によりこの系では Bi_2Se_3 層の膜厚によらず強磁性を示すことが分かった。よって、強磁性導入によってハイブリダイゼーションギャップが拡大することが明らかになった。また、モデルに基づいた定量的解析により、 Bi_2Se_3 の膜厚が4QLのヘテロ構造では保持力付近でのゼロプラトーを観測できる可能性があることが示唆された。当日はこの詳細について報告する。

参考文献

1) C. Z. Chang *et al.*, Science **340**, 167 (2013).

2) T. Hirahara, *et al.*, Nano Lett. **17**, 3493 (2017).

3) Y. Sakamoto *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 165432 (2010).

4) X. Kou, *et al.*, Nature Comm. **6**, 8474 (2015).

00020 単一ユニットセル FeSe における超伝導特性の STO 基板表面超構造への依存性

東工大・理 ○田中友晃, 秋山健太, 芳野諒, 平原徹

FeSe を SrTiO₃ (STO) 基板上に 1 ユニットセル (1 UC) 蒸着すると約 80 K で超伝導転移を示すことが報告されており¹⁾、バルク FeSe の転移温度 8 K より高いために注目されている。この高い転移温度の起源として STO の酸素欠陥による FeSe への電子ドーピングや STO 表面の光学フォノンとの強い電子格子相互作用などが提案されており²⁾、FeSe/STO 界面、特に STO 表面の重要性が示唆されている。STO 表面では酸素欠陥量の違いで表面超構造が変化し³⁾、TiO₂ 面と SrO 面の二つの終端面を持つことが確認されており⁴⁾、STO 最表面の構造の違いが 1 UC FeSe の超伝導に影響を与えることが推察される。しかし、STO 表面超構造と 1UC FeSe の超伝導特性の関係性について系統的に調べた研究は存在しない。

そこで本研究では、加熱条件の違いで STO (001) 基板の表面超構造を 2×1 、 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ と制御し、その上に作製した 1 UC FeSe について走査トンネル顕微鏡/分光 (STM/STS) を用いて超伝導特性を測定した。STO- 2×1 上に作製した 1 UC FeSe では原子スケールで 2×1 周期が観測され、超伝導ギャップは 12.5-15 meV の範囲に収まっていた。この 2×1 周期については、FeSe/STO 間の結合が強いため FeSe を介して STO 表面超構造の周期性が見えたのだと考えられる。STO- $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 上に作製した 1 UC FeSe についても原子分解された STM 像、超伝導ギャップが測定された。しかし、このサンプルでは 2×1 上の 1 UC FeSe では見られなかった 0.2 nm 高さが異なるドメインが存在した。原子分解した STM 像から、通常の領域では基板表面の $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 周期が、0.2 nm 高い領域では 2×1 周期が見られた。STS 測定による超伝導ギャップは、通常のドメイン (15-17.5 meV) の方が 0.2 nm 高いドメイン (10-12 meV) の物より大きかった。以上の結果から、STO- $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 上の 1 UC FeSe の超伝導ギャップの方が 2×1 上のものより大きいことが分かった。当日はその詳細を報告する。

参考文献

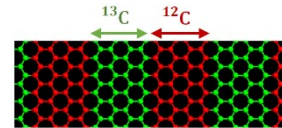
- 1) Q. Y. Wang *et al.*, Chin. Phys. Lett. **29**, 037402 (2012).
- 2) D. H. Lee, Chin. Phys. B **24**, 117405 (2015).
- 3) R. Shimizu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **100**, 263106 (2012).
- 4) S. Ogawa *et al.*, Phys. Rev. B **96**, 085303 (2017).

00021

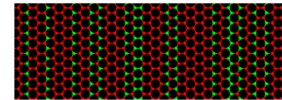
同位体ランダム超格子構造を有するグラフェンのフォノン熱伝導

東京理科大学大学院 工学研究科 ○藤崎小太郎, 山本貴博

グラフェンの応用としてフレキシブル熱電材料が期待されているが、熱電変換効率のさらなる向上のためには、熱伝導率を低減させる必要がある。これまで熱伝導率を低減する方法はいくつか考案されているが、その中の1つとして同位体 ^{13}C を用いる方法がある[1]。同位体を用いることで、グラフェンの優れた電気伝導は保持したまま、熱伝導率を低減させることが可能である。そこで本研究では、同位体効果による熱伝導率の低減化を調べるため、図のような(a)周期的に ^{12}C 層と ^{13}C 層を入れ替えた構造（超格子構造）と、(b) ^{13}C 層をランダムに挿入した構造（ランダム超格子構造）の2つの異なる構造に対して、フォノン非平衡グリーン関数法[2]に基づく熱伝導シミュレーションを行った。その結果、 $0.96\mu\text{m}$ の系では、超格子構造においては最大12%程度、ランダム超格子構造においては最大67%程度、熱伝導率を低減することが明らかとなった。



(a) 超格子構造



(b) ランダム超格子構造

参考文献

- 1) 有江隆之, “フォノンを制御したグラフェンヘテロ構造デバイスの創成”,
The Murata Science Foundation Annual Report No.30, **9** (2016).
- 2) T. Yamamoto, K. Watanabe, Phys. Rev. Lett., **96**, 255503 (2006).

00022 ジアゾニウム塩修飾したカーボンナノチューブにおける熱電特性の最適化

東理大院工¹ ○荒木那由¹, 山本貴博¹

カーボンナノチューブ (CNT) は、高いゼーベック係数と電気伝導率¹⁾を示すため、熱電材料として高いパワーファクタ (PF) を得ることができる。しかし、CNT は、熱伝導率が非常に大きいため、熱電変換効率は小さくなってしまふ。従って、CNT を熱電材料として用いるには熱伝導率を下げなければならない。その方法の一つとして、ジアゾニウム塩による修飾が知られている。この方法により CNT の熱伝導率を低減させることは示されているが、一方で、電気特性にも影響を及ぼし、 PF が下がってしまうことが分かっている²⁾。

そこで、本研究では、 PF の減少を最小限に抑えるようなジアゾニウム塩修飾の探索を目的とし、ゼーベック係数、電気伝導率、 PF について非平衡グリーン関数法と第一原理計算を行った。

シミュレーションは、長さ4.16nmの(10,0)CNT にベンゼン環を $6.15 \times 10^{-19} \text{g/cm}$ 修飾させた際 (図 1)の熱電特性を調べた。本研究によって得られた結果は以下のとおりである。

- ① ホール密度を $1.31 \times 10^6 \text{cm}^{-1}$ において PF が最大となる
- ② ①のホール密度において、電気伝導率が 64.7%低下
- ③ ①のホール密度において、ベンゼン環-CNT 間で電荷移動が起こり、ゼーベック係数が $59.9 \mu\text{V/K}$ 増加
また、ベンゼン環を修飾することで PF の最大値が、ベンゼン環を修飾していない場合と比べて 29.6%減少することも明らかとなった。ただし、ジアゾニウム塩修飾により熱伝導率が大幅に低下するため、熱電変換効率は向上する²⁾。

1) Y. Nakai, *et al*, Appl. Phys. Express 7, 025103 (2014).

2) T. Fujigaya, *et al.*, The 78th JSAP Autumn Meeting 2017 (7a-C22-9).

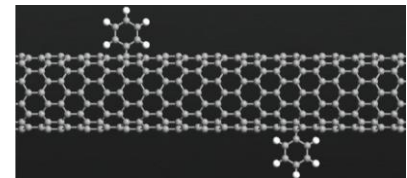


図 1 ベンゼン環を修飾した CNT

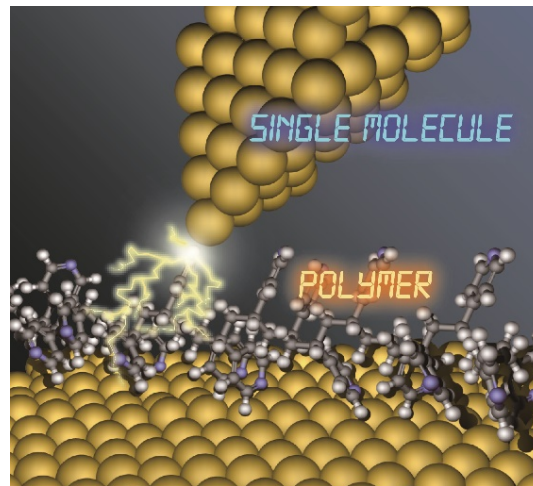
00023

高分子による単分子接合の伝導特性評価

東京工業大学 ○原島崇徳, 西野智昭

金属ナノギャップ間に単一分子が架橋した系を単分子接合系という。接合に用いる分子の機能性を利用した単分子デバイスは、エレクトロニクス究極の微小化を実現できると期待されている。これまでダイオードやトランジスタなどの様々な単分子デバイスが提案されている。しかし、より実用に向けた高性能かつ安定性の高いデバイスの開発が大きな課題となっている。我々は、さらなる単分子デバイスの機能化を目標とし、従来のエレクトロニクスにおける様々な機能を担っている高分子の特性に着目した。

本研究では、高分子による単分子接合を開発し、その伝導特性を対応するモノマーの接合と比較した。実験は、STMを用いたトンネル電流計測を行った。高分子を吸着させたAu基板とAu探針との距離を固定し、自発的な単分子接合の形成と破断を評価した。結果として、高分子の接合は対応するモノマーに比べ、6倍以上の接合時間を有することを見出した。加えて、高分子の接合はモノマーよりも電流ノイズが小さいことがわかった。以上の成果は、高分子を用いた単分子接合が、新たな機能性単分子デバイス開発のための有効な手段となることを強く示唆した。



00024

有機強誘電体/グラフェン界面におけるキャリア注入効果に関する第一原理計算

東理大院工¹, 東理大総研院² ○掘井耀¹, 小鍋哲^{1,2}, 山本貴博^{1,2}

IoT 社会を支える環境発電の1つである熱電発電は、現状では熱電材料の更なる高出力化が必要である。熱電材料の出力を最大化するためには、キャリアドーピングによって材料のキャリアを最適な量に調整する必要がある。その方法の1つに電界効果法があるが、この方法は電界を印加するための外部電源が必要であり、環境発電への応用には不向きである。

そこで我々は、強誘電体の自発分極により無電力で熱電材料にキャリアドーピングする方法に注目した。本研究では、フレキシブルかつ無害な熱電材料の創成を目指し、熱電材料としてはグラフェン、強誘電体材料としてはポリフッ化ビニリデン (PVDF) を選び、PVDF から多層グラフェンへのキャリア注入効果を第一原理計算によって調べた。図1に示すように、グラフェンに対して分極を正方向に作用させた場合には「電子」が、負方向に作用させた場合は「正孔」が注入されるが、いずれの場合もキャリアは多層グラフェンの表面から3層程度までの表面にのみ染み込むことを明らかにした。

単層グラフェンへの関する先行研究¹⁾によると、グラフェンの熱電出力に対するキャリア密度の最適値は約 10^{12} cm^{-2} である。一方、今回のシミュレーションにおけるグラフェンへのキャリア注入量は約 $7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ であり、PVDF の自発分極によって、熱電発電の最適キャリア密度を十分超えるキャリアを注入できることがわかった。従って、強誘電体層の分極値を最適化することで、熱電出力の更なる増大が可能である。

参考文献

1) E. H. Hwang *et al.*, *Phys. Rev. B* **80**, 235415 (2009).

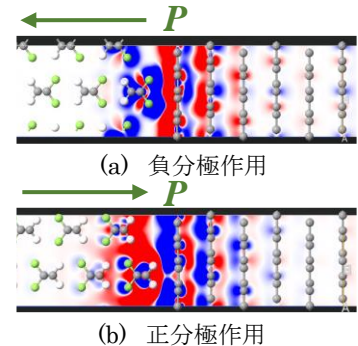


図1: 強誘電体によるキャリア注入 (赤: 正孔, 青: 電子)

00025角度分解低エネルギー逆光電子分光装置の開発と伝導帯バンド分散の精密測定

千葉大工¹, 千葉大院融合², 千葉大院工³, 千葉大分子キラリティ⁴

○佐藤晴輝¹, 榎本祐生², 出田智士², 吉田弘幸^{1,3,4}

固体の電子物性を理解する上で、波数-エネルギー分散関係(バンド分散)は不可欠な情報である。価電子帯(占有準位)のバンド分散については、角度分解光電子分光法が標準的な測定手法である。一方、金属や無機半導体表面の伝導帯(空準位)バンド分散については、角度分解逆光電子分光法(ARIPES)¹による報告がある。しかし、有機半導体などの分子性固体の伝導帯バンド分散測定は実現していない。これは、従来の ARIPES では、電子線による試料損傷があり、分子性固体のバンド幅 0.5 eV と同程度の分解能しかなかったためである。

これまでに、我々は電子の運動エネルギー $E_k=5$ eV 以下で測定する低エネルギー逆光電子分光法(LEIPS)を開発し、有機半導体の空準位の非破壊・高分解能測定を可能にしてきた²。しかし、従来の LEIPS 装置では 20 eV の電子線を試料または電子線源にバイアス電圧を印加することで試料の直前で減速していたため、角度分解測定を行うことができなかった。本研究では、新たにバイアス電圧を用いない低速電子線源を開発し、さらに磁場や電場を徹底的に遮蔽することで LEIPS による角度分解測定を可能にした。

この装置により測定したグラファイト(HOPG)の伝導帯のスペクトルを図1に示す。³ ~4 eV に鏡像準位が観測され、この有効質量は $m^*/m_0=0.99\pm 0.10$ であった。従来の ARIPES に比べて格段に精度の高い測定ができることがわかった。現在、有機半導体への適用を進めている。

1) I. Schäfer et al., Phys. Rev. B **35**, 7663 (1987).

2) H. Yoshida, Chem. Phys. Lett. **539-540**, 180 (2012); J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **204**, 116 (2015).

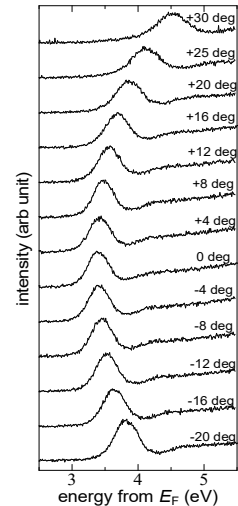


図1 グラファイト
鏡像準位スペクトル

00027

基板上グラフェンへの水の影響に関する第一原理計算

東理大工¹, 東理大 w-fst² ○木岡夕星¹, 前川侑毅¹, 笹岡健二², 山本貴博^{1,2}

これまでグラフェンは疎水性であり、グラフェン表面には水は凝着しないと考えられてきた。しかし近年、分子動力学 (MD) シミュレーションにより、グラフェン表面に水分子層が存在することが示され、その層の構造は、水蒸気圧の違いによって一層構造や二層構造になることが報告された[1-3]。これらの研究に先駆けて、本間らはグラフェン表面と類似したカーボンナノチューブ (CNT) の外周にも水分子が層構造状に凝着することを、フォトルミネッセンス (PL) 法と MD シミュレーションによって明らかにした[4]。しかしながら、このような水分子層がグラフェンの電子状態や電気伝導特性への影響は不明であり、それらを明らかにすることはグラフェン・デバイスを設計の上で重要な知見と指針を与える。

本研究では、水分子層が凝着した架橋グラフェンと六方晶窒化ホウ素 (h-BN) 基板上[5, 6]グラフェンの電子状態を密度汎関数法 (DFT) に基づく第一原理計算により解析した。本研究により、架橋グラフェンと基板上グラフェンのいずれの構造においても、表面の水分子からグラフェンへの電荷の移動が生じないことを明らかにした。さらに、電気伝導に寄与するディラック点近傍の低エネルギー領域の電子状態に水分子層が影響しないことを明らかにした。

参考文献

- 1) T. A. Ho, *et al.*, J. Chem. Phys. **138**, 054117 (2013).
- 2) A. Akaishi, *et al.*, ACS Omega **2**, 2184 (2017).
- 3) Y. Maekawa, K. Sasaoka, T. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 035102 (2018).
- 4) Y. Homma, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 157402 (2013).
- 5) K.S. Novoselov, *et al.*, Science **306**, 666 (2004).
- 6) C.R. Dean, *et al.*, Nature Nanotech. **5**, 722 (2010).

00028 垂直配向カーボンナノチューブの最大静止摩擦力の測定

洗足学園高校¹, 東理大理² ○福田美実¹, 井上枝実², 四本松康太², 清水麻希², 本間芳和²

固体間の摩擦において最大静止摩擦力が垂直抗力に比例することが、アモントン・クーロンの法則として知られている。これは点接触していた界面が荷重により潰され、接触面積が増加することで理解できる。

カーボンナノチューブ(CNT)はナノスケールに細く柔軟なために、界面において大きな接触面積を持つため、垂直に配向成長した垂直配向CNTは大きな摩擦力をうむ。垂直配向CNTの摩擦の要因と特性を調べるために、摩擦力の垂直抗力依存性を測定した。

試料にCoとFeを触媒として作製した垂直配向CNTを用いた。垂直抗力が小さい領域では、大きい領域に比べ静止摩擦係数が大きかった(図1)。この結果は摩擦係数が一定であるアモントン・クーロンの法則と異なる。また、Fe触媒で成長したCNTの方が大きな摩擦力を生んだ。走査電子顕微鏡像(図2,3)により、Fe触媒によるCNTの方が基板との界面がより密に接触しているためであると考えられる。

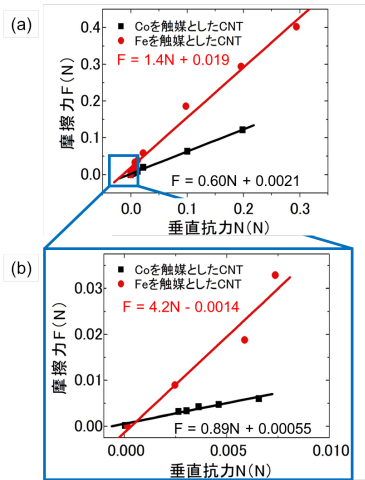


図1 摩擦力の垂直抗力依存性 (a)全体図, (b)垂直抗力0.01N以下

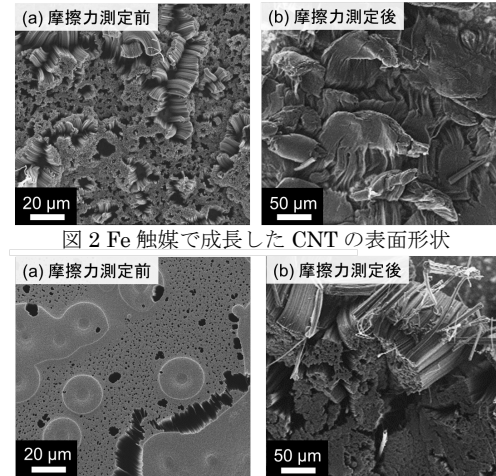


図2 Fe触媒で成長したCNTの表面形状

図3 Co触媒で成長したCNTの表面形状

00029

電気化学反応による NdNiO₃ 薄膜への電子ドーピング

東大院・理

○石上亮介, 近松彰, 小野塚智也, 長谷川哲也

【目的】ペロブスカイト型ニッケル酸化物は電子ドーピングによってその特性が変化することで知られている。例えば、NdNiO₃ への Th 置換 ($\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Th}^{4+} + e^-$) では金属絶縁体転移の温度が 200 K から 132 K まで低下し、F 置換 ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{F} + e^-$) では室温の電気抵抗率が 6 桁以上増加する[1,2]。これらの報告では化学置換により電子ドーピングが試みられているが、電気化学反応によっても同様の電子ドーピングは可能であると期待される。本研究では電気化学反応による NdNiO₃ 薄膜へのフッ素導入とそれに伴う電子ドーピングを行うことを目的とした。

【実験】パルスレーザー堆積法により 0.05 wt% Nb-doped SrTiO₃ 基板上に作製した NdNiO₃ 薄膜に対して、三電極系での電気化学反応を行った。溶液として N,N-dimethylformamide、電解質として nBu₄NBF₄ を用いた。

【結果と考察】600 μA/cm² の電流を 30 秒間流したところ、X 線回折 (XRD) パターンは右図のように変化した。前駆体の NdNiO₃(002) ピークは 48.09° に現れ、電気化学反応後は低角側 (44.3°) へと移動した。XRD のピーク位置から c 軸長を見積もったところ、電気化学反応に伴い 3.78 Å から 4.08 Å へと大幅に伸長したことが明らかになった。薄膜の色は、Ni 酸化数の Ni³⁺ から Ni²⁺ への還元に伴い黒色から透明へと変化した。エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) による組成分析の結果、F の含有量のみが少量増加していたが、X 線光電子分光による深さ分析によるとフッ素は表面近傍に局在していることが分かった。反応が還元的であり、かつ Nd や Ni や O の量が変化していないことを考慮すると、EDS で検出されない例えばプロトン等の電子供与体が導入されたものと考えられる。

【参考文献】

- [1] J. García-Muñoz *et al.*, Phys. Rev. B **52**, 13563 (1995).
 [2] T. Onozuka. *et al.*, ACS. Appl. Matter. **9**, 10882 (2017).

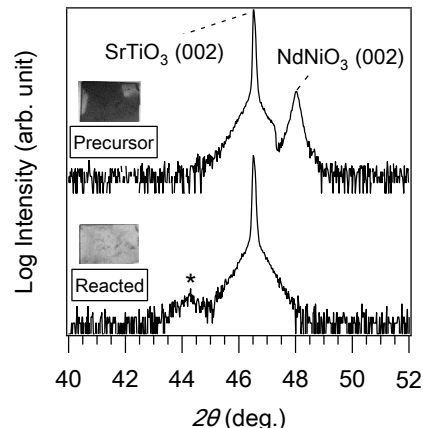


図. NdNiO₃ 前駆体と電気化学反応後の薄膜の XRD パターンおよび写真

00030

CNT 薄膜のシートコンダクタンスへのモルフォロジー効果の理論的研究

東京理科大学工学研究科¹ ○佃将明¹, 山本貴博¹

カーボンナノチューブ(CNT)薄膜はフレキシブルな透明導電膜材料として期待されているが, CNT 薄膜は大量の CNT が複雑に絡み合ったネットワーク構造から成るために, その構造と電気伝導特性の詳細な関係は明らかでない. そこで本研究では, CNT 薄膜の設計指針を構築することを目的として, モルフォロジー(CNT の密度や配向性)制御された CNT 薄膜を 2 次元スティック・ネットワークとしてモデル化し(図1)、シートコンダクタンスの数値シミュレーションを行った。

薄膜面積を $S = 25 \mu\text{m}^2$ とし、長さを $l_{\text{CNT}} = 0.5 \mu\text{m}$ に固定した CNT を計算機上で散布させ、CNT 密度 N と配向角度 θ_{max} を変数とすることで、CNT 薄膜の配向性の最適化条件を検討した(系の横軸と CNT のなす角 θ を $-\theta_{\text{max}} < \theta < \theta_{\text{max}}$ で一様に CNT を散布させることで配向性を制御する)。シミュレーション結果をまとめると以下のようなる。

1. 密度依存性に関しては、CNT の密度が低い領域においては導電性を示さなかったのに対し、 $N = 40 \text{ tubes}/\mu\text{m}^2$ からシートコンダクタンスは立ち上がり、その後単調に増加する。
2. 配向依存性に関しては、配向角度が $\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ の時にシートコンダクタンスは最大値をとる。

以上より、配向角度を 50° にしたとき、CNT 薄膜の導電性が最適化されることが明らかになった。

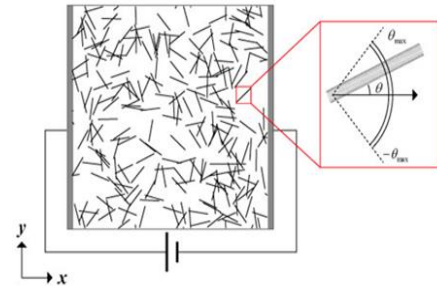


図1 2次元スティック・ネットワークモデル

00032

生体分子で作る生体分子の吸着を防ぐ表面

東工大物質理工学院¹, 九州大学先端物質化学研究所², JST さきがけ³ ○張嶺碩¹, 関根泰斗¹, 柏崎亜樹², Syifa Asatyas¹, Ganchimeg Lkhamsuren¹, 村上大樹², 田中賢², 林智広^{1,3}

ペプチド分子はウィルス薬剤、細胞の成長因子、細胞接着サイトの提供といったバイオ分野での応用のみならず、特定の人工物への特異的な親和性(材料認識)をもつバインダー分子、生体分子の抗付着性などナノテクノロジー分野においても多くの注目を集めている。特に最近のデータ科学的手法により、提案された双性イオン型ペプチドによって形成される自己組織化単分子膜(Self-assembled monolayer: SAM)は、「生体分子で構成されるにもかかわらず、生体分子の吸着を防ぐ」という不思議な特徴を持つ¹。本研究では生体分子の吸着を防ぐ双性イオン型ペプチドSAMであるEK-SAM(ペプチドのアミノ酸配列はEKEKEKE-PPPPC)への生体分子の吸着を防ぐメカニズムについて明らかにするべく、原子間力顕微鏡を用いてSAM表面間に働く力を測定した。表面間に働く力を測定した結果(図1)、抗付着性を示すEK-SAMでは表面間距離10 nmから斥力が働くのに対し、付着性を示す双性イオン型ペプチドSAMであるER-SAM(ペプチドのアミノ酸配列はERERERE-PPPPC)では5 nmから斥力が働くことが明らかとなった。この斥力は、電気2重層およびvan der Waals力では説明がつかず、界面水分子によって引き起こされた力であることが分かった。本発表ではこれらの結果に加え、ペプチドの吸着状態、ペプチドによって変調される界面水分子の水素結合状態に関して議論する。

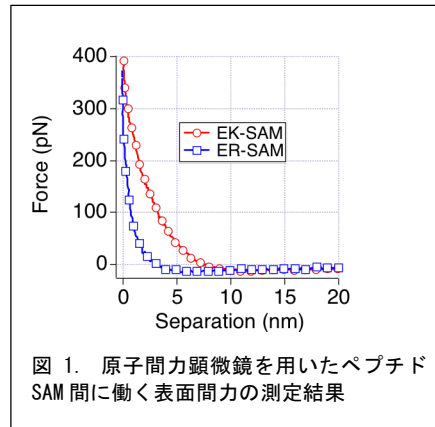


図1. 原子間力顕微鏡を用いたペプチドSAM間に働く表面間力の測定結果

参考文献(1)White, A. D. *et al.* Decoding nonspecific interactions from nature. *Chem. Sci.* **3**, 3488 (2012).

00033

千葉大学融合理工学府¹

グラフェンのプラズモンロスの理論計算

○佐藤一平¹、田村暢之¹、古宮直季¹、二木かおり¹

固体の光電子分光において、一部の光電子の運動エネルギーは電子の集団励起であるプラズモンを励起するため減少する。これはプラズモンロスと呼ばれ、光電子分光スペクトルには離散的なサテライトピークが検出される。プラズモンの励起過程には、内殻ホールと価電子の相互作用による励起(Intrinsic)と光電子と価電子間の非弾性散乱による励起(Extrinsic)の2通りに加え、両過程間で量子力学的な干渉項が生じる(Interference)。これまでに研究室では多重散乱法を用いて金属AlやLi中のプラズモンロスのピーク形状について報告してきた[1, 2]。

X線照射した際にグラフェン中に生じるプラズモンに関してはピーク形状に諸説あり、収束していない。またIntrinsicのみ計算した結果でのみ議論が行われている。本研究ではグラフェンの正しいプラズモンピーク形状を明らかにするため、第一プラズモンロスピークの数値計算を行った。合わせてスペクトルのキャリア密度依存性について議論した。ピーク形状の計算には弾性散乱を考慮した量子Landau公式という高エネルギー近似に基づいた近似式を用いた。この公式は遮蔽クーロンポテンシャルに依存しており、本発表ではHwang, Sarmaらが導出した分極からこれを計算した結果について議論する。[3, 4]

参考文献

- 1) T. Fujikawa *et al.*, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **6** 263-268 (2008).
- 2) M. Kazama *et al.*, *Phys. Rev. B* **89**, 045110 (2014).
- 3) E. H. Hwang and S. Das Sarma, *Phys. Rev. B* **75**, 205418 (2007).
- 4) K. W. -K. Shung, *Phys. Rev. B* **34**, 2 (1986).

Y字型 DNA 単分子の電気伝導特性の解明

東京工業大学

○張月嬋、西野智昭

近年、単分子を用い微小電子デバイスを実現するために、電極と連結した単分子接合が注目を集めており、伝導特性に関する研究が盛んに行われている。その多くは二端子デバイスであるが、単分子デバイスのさらなる高機能化のために、二端子ではなく、三端子デバイスが求められている。従来、単分子素子の開発には、主として有機分子が用いられているが、我々は、DNA の優れた電気伝導特性と容易な構造制御に着目し、DNA を用いた単分子デバイスを開発している。そこで、本研究では、三端子単分子デバイスの開発を目指し、Y字型 DNA 単分子(図 1)の伝導特性を明らかにすることを目的とした。

試料は、3' 末端にスルフィド基を含むチミンで修飾した Y字型 DNA (TWJ)と直鎖状 DNA (linDNA) (図 1)を用いた。DNA 単分子の電気伝導度は、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を利用したブレイクジャンクション (BJ) 法により、大気中または PBS 溶液中で測定した。

STM-BJ 法によって、TWJ、および TWJ の伝導経路の塩基配列のみを抜き出した linDNA の電気伝導度を計測した。大気中の測定では、両者の電気伝導度は良い一致を示した。一方、水溶液中では、linDNA の伝導度は TWJ の 2.5 倍であることが明らかとなった。水溶液中では、3つの DNA 鎖が交差する中央部では塩基対の結合距離が長くなることが知られている。DNA の電気伝導は塩基対の積層構造を介して生じるが、このような構造変化は積層構造の乱れにつながり、伝導度が低下したと考えられる。

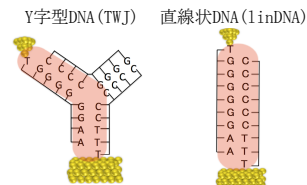


図1. 測定したY字型DNAと直鎖状DNA

00036 新奇層状物質青リンの Au(111) へのエピタキシャル成長とその電気伝導特性評価

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻

○宮内恵太, 秋山了太, 中西亮介, 遠藤由大, 長谷川修司

近年グラフェンを始めとする二次元層状物質について、高い移動度、特異な外場応答、超伝導の発現などの新奇な物性を持つことから盛んに研究がなされている。近年報告されたものとして、二次元層状物質でワイドギャップ原子層半導体である青リンが最近注目を集めている[1,2]。興味深いことに、Li 等のアルカリ金属を 2 層青リン間にインターカレートさせることで転移温度がおよそ 20K という 2 次元超伝導体としては高温の超伝導が発現することが理論的に予測されている[1]。しかし現在のところ青リンに関する実験報告は STM による構造の局所観測のみであり[2]、電気伝導測定は報告がなく、その評価が待たれている。

本研究では電気伝導測定に適した高品質大面積青リン単結晶の作製と、Li インターカレーション、およびその電気的評価を目的としている。まず MBE 法により Au(111) 清浄表面を作製し、その上に黒リンを原料として蒸着し、その後アニールすることで青リンを得られたことが RHEED によって確認された。成長温度やアニール時間・温度など各種パラメータを最適化することで大面積の高品質膜の作製に成功した。講演ではさらに Li インターカレート青リンの電気伝導測定の結果についても紹介し議論する。

参考文献

[1] Jun-Jie Zhang, Shuai Dong, 2D Mater. **3**, 035006 (2016).

[2] Jia Lin Zhang et al., Nano Lett. **16**, 4903-4908 (2016).

登録番号 00037

カーボンナノチューブのオゾンによる損傷の評価

青山学院高等部¹, 横浜サイエンスフロンティア高校², 東京理科大学³・石川 諒¹, 中野 堯雄²,
島 龍之介³, 清水 麻希³, 本間 芳和³

カーボンナノチューブ(CNT)は優れた機械的性質をもつため、宇宙エレベーターのケーブル利用が期待されている。ケーブルはオゾン層を通過するため、オゾンがCNTに与える影響を調べる必要がある。そのため本研究では結晶性や形態の異なるCNT試料にオゾン照射し、結晶性の变化をラマン分光法により測定した。

CNT試料はいずれも単層CNTで、Fe、Coを触媒として化学気相成長(CVD)法により合成したそれぞれ長さ約300 μm と約1 mmの垂直配向CNT、Feを触媒としてCVD法により合成した長さ数 μm のマット状CNT、アーク放電法により合成したCNT、eDIPS法によるCNTの5種類である。ラマン分光法では、CNT中の sp^2 炭素間結合由来のGバンド($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$)とCNT試料の欠陥に起因するDバンド($\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$)の強度比により、結晶性を測定した。

図1は各試料において、オゾン照射時間とD/G比の関係である。オゾン照射前のD/G比と各試料のオゾンによる欠陥の生成し易さの大小関係はほぼ一致していた。垂直配向CNTでは、透過電子顕微鏡観察によりFe触媒試料の方が密にバンドルしており、オゾンによる変化が小さい。走査電子顕微鏡観察により、CNTのバンドルの大きさが大きいeDIPSとマット状のCNTは、オゾンによる損傷を殆ど受けなかった。これらよりオゾンによる損傷の受けやすさはCNT試料の形態とオゾン照射前のCNT自体の結晶性の良さに依存していることが分かった。

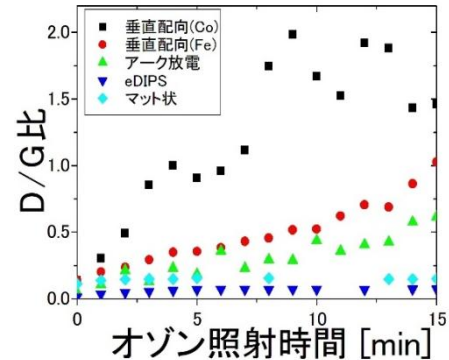


図1 オゾンによるD/G比変化

SiO₂ 薄膜中での光電子の有効減衰長の測定

産業技術総合研究所 今村元泰

X線光電子分光法 (XPS) により定量的な分析する際に物質中での光電子の減衰長 (AL) をどのように決めるかは重要な課題となっている。これまで固体試料中での光電子の AL として非弾性散乱平均自由行程 (IMFP) が広く用いられてきたのは TPP-2M [1] という計算式により多様な物質について容易に値を求めることが可能であるからである。一方で実用分析の AL 近年 Powell らによって有効減衰長 (EAL) が提案されて [2] 徐々に使われ始めている。しかし EAL についてはまだ理論的な取り扱いしかなされておらず、具体的な数値については NIST Database 82 [3] を用いた値が使われているがこれは IMFP を元に補正をかけたもので本来定義されている EAL と必ずしも同じものではない。我々は既知の膜厚を有するシリコン酸化物薄膜について幅広いエネルギー範囲について光電子分光スペクトルから実験的に EAL を求めてきた。本研究においてはより低いエネルギー領域における EAL を測定することで物質中での光電子の挙動についての知見を深めることを目的としている。

参考文献

- [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.
- [3] C. J. Powell and A. Jablonski. NIST Electron Effective-Attenuation-Length Database - Version 1.3 (2011).
- [4] M. Imamura, N. Matsubayashi, J. Fan, I. Kojima, and M. Sasaki. Measurement Science and Technology, **22** (2011) 024007.

00040 血清中から材料表面に吸着したタンパク質の組成・構造変化と細胞接着との相関 東工大¹, JST さきがけ² ○廣原周¹, 前川達洋¹, 丹生隆¹, 関根泰斗¹, 林智広^{1,2}

人工心臓などの医療デバイスが体内に埋め込まれた際には、デバイス表面に体液中のタンパク質が吸着し、タンパク質層が形成される。タンパク質層の組成や構造は細胞や組織の初期応答を決定する重要な要因の一つだが、タンパク質層の組成や構造と細胞・生体組織の初期応答の間の相関に関しては不明な点が多い。特にタンパク質層の組成分析に関しては、吸着タンパク質の量が極端に少なく回収が困難である上に、さらには血清には数 100 種類のタンパク質が含まれているため、今までに組成分析の報告は皆無である。本発表では、世界で初めて材料表面に吸着したタンパク質の組成分析に成功したという成果、さらに、吸着したタンパク質の組成、吸着後のタンパク質の構造変化と細胞接着との相関について報告する。

本研究では、自己組織化単分子膜(SAM)を用いて、物理化学的性質の異なる表面を作製し、作製した SAM をウシ胎児血清中に浸漬し、SAM 表面にタンパク質層を形成させた。タンパク質層の構造は、水晶発振子マイクロバランス法(QCM-D)を用いた粘弾性解析によって評価し、組成分析には飛行時間型マトリックス支援レーザー脱離イオン化法(MALDI-ToF-MS)を用いて、得られた MS スペクトルを独自に開発したスペクトル解析アルゴリズムに基づいた組成分析手法で解析した。細胞の初期応答を観察する為に、タンパク質の吸着した SAM 表面に細胞を播種した。その結果を図 1 に示す。SAM 表面の物理化学的性質は細胞の接着密度と接着形態に大きく影響することが分かった。発表では、独自のスペクトル解析アルゴリズムによって得られた組成分析結果と QCM-D による粘弾性解析の結果から、吸着したタンパク質と細胞接着との相関について議論を行う。

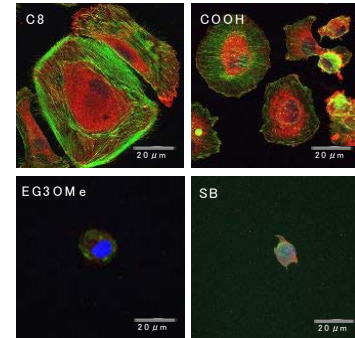


図 1 異なる SAM 表面に吸着した細胞の蛍光顕微鏡像

0042

三角格子を有する窒化鉄単原子層膜の成長と電子状態

東京大学物性研究所 ○服部卓磨, 宮町俊生, 小森文夫

近年グラフェンなどに代表される単原子～数原子層の超薄膜に強い関心がもたれている¹⁾。これらの超薄膜は、物質自体の性質に注目されているだけでなく、基板との相互作用により性質を変調させることができる点でも注目されている。

我々はこれまでに Cu 基板上の窒化鉄単原子層膜の研究を行ってきた。窒化鉄単原子層膜は 1. スパッタと 750 K でのアニールによる Cu 基板の清浄化、2. N₂ ボンバードメント、3. 超高真空下での Fe の蒸着、4. アニールにより作製している。Cu (001) 基板上には正方格子を有する Fe₂N 単原子層膜が作製でき、単原子層膜でも強磁性を示し、面内磁気異方性を有している²⁾。一方で三回対称の Cu (111) 上においても、基板の対称性によらずに Cu (001) に成長したものと同一正方格子 Fe₂N 単原子層膜が成長し³⁾、同様に強磁性を示す。

単原子層膜の作成方法を変えることで新規構造、物性を持った窒化鉄薄膜が成長できることが期待される。そこで Cu (111) 基板上での新規窒化鉄薄膜の作製を目指し、作製条件を変えた際の原子層膜の成長を走査トンネル顕微鏡 (STM) で観察し、電子状態を走査トンネル分光 (STS) で測定を行った。

作製条件を変えることで、これまで観察された正方格子の窒化鉄単原子層膜ではなく、三角格子を有する構造が表面に一樣に形成した。この単原子層膜は熱的に安定であり、アニール温度を 750 K まであげても分解されずに構造が維持されることがわかった。

参考文献

1) G. R. Bhimanapati, *et al.*, ACS Nano 9 11509 (2015)

2) Y. Takahashi, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 116 056802 (2016), Phys. Rev. B 95 224417 (2017)

3) T. Hattori, *et al.*; *submitted*

00043 STM/UPS/DFT を用いた貴金属基板上有機分子単層膜の研究

千葉大院融合¹, 分子研² ○根本諒平¹, Ayu Novita P.H¹, 上羽貴大², Krüger Peter¹,
解良聡², 山田豊和¹

近年、有機デバイスの動作・パフォーマンスにおいて、金属-分子界面の電荷移動が重要なファクターとして知られている[1,2]。そこで、様々な分子-金属・分子間の相互作用を理解することが分子のネットワーク形成、膜成長プロセス、電子状態との相関関係を明らかにするために必要不可欠である。走査トンネル顕微鏡 (STM) は 1 個の有機分子を直接観察し同時に電子状態計測が可能な極めて強力なツールである [3,4]。一方、光電子分光(UPS)は膜全体の電子状態を深く探ることができる。我々は、今回、水晶振動式膜厚計(QCM)補正、分子蒸着器との距離・角度・真空度を調整し、単分子レベルで同一量分子を吸着した Cu(111)上 tetra-bromide-dibenzo-18-crown-6 (BrCR)分子膜の超高真空 UPS/STM/STS 測定に成功した。UPS 装置では低速電子線回折(LEED)により膜構造の確認を行った。LEED スポットの変化から分子が単分子膜吸着したと仮定した(QCM=4 Å)。UPS 計測から-1.47 eV に HOMO ピークを確認した。DFT 計算から得た光電子分光曲線と一致した。同量の分子を吸着した Cu(111)を 78 K で STM 観察した。驚くことに、表面の約 25% しか被覆されていなかった。分子島を拡大すると分子は規則的のナノ構造(長方形ユニットセル)を示し LEED 周期と一致した。STM 電子分光測定(STS)より HOMO 状態を-1.59 eV に得た。さらに、STM はフェルミ準位近傍で UPS では確認できなかった状態密度ピークを確認した。

参考文献

- [1] W Zhang., Science 334, 340-343 (2011).
- [2] R.H. Kim et al., Nat. Commun. 5, 3583 (2014)
- [3] T. K. Yamada, et al., Phys. Rev. B 94, 195437 (2016).
- [4] E. Inami, T. K. Yamada et al., Scientific Reports 8, 353 (2018).

伝導度計測に基づく単分子接合の熱力学的安定性の定量評価

東京工業大学, ○長谷川雄祐, 原島崇徳, 西野智昭

単分子接合は二つの金属-分子界面を有する特殊な系であり、特異な物性が頻繁に観測される。また接合中の分子に機能を持たせることでナノデバイスへの応用が期待されている。単分子接合の基礎物性の理解およびデバイス応用において、その安定性に関する知見が不可欠である。しかし単分子接合における安定性の定量的な評価手法は未だ確立されていない。そこで本研究では、単分子接合の安定性の定量的評価手法の確立を目的とした。そして開発した評価法を種々の分子に適用し、単分子接合の安定性への分子の剛直性、末端部位の影響を明らかにすることも目的とした。

実験は走査型トンネル顕微鏡 (STM) を利用した伝導度測定を行った。試料は金 (111) 表面をヘキサンジチオール (HDT) のエタノール溶液に浸漬させ作製した。測定は It 計測法を用いた。It 計測法は探針を試料表面近傍に固定し、接合形成の際のトンネル電流の一時的な増加を測定する計測法である。

It 計測の結果、HDT に固有の電流値のジャンプが観測され、単分子接合の形成が確認された。得られたジャンプの寿命の分布から接合の熱力学的安定性を評価した。図 1 に接合集団の保持数の時間依存性を示す。短い時間領域を除いて、接合の保持数は指数関数に従い時間と共に減少した。これは単分子接合の破断過程が一次反応に従うことを示唆している。図 1 のグラフを線形フィッティングし、接合の破断過程における反応速度定数を算出した。種々の分子に対して同様の計測を行った結果、電極金属と分子間の結合エネルギーが大きいほど破断の速度定数は小さくなることが明らかとなった。本研究で得られた知見は、安定な単分子接合の設計に有用なものである。

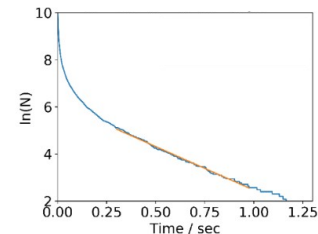


図 1 : HDT の単分子接合の保持数の時間依存性

00045

STMによる貴金属表面の超伝導ギャップ測定

千葉大院工¹ ○小林久珠¹, 山田豊和¹

超高真空低温走査トンネル顕微鏡 (STM) は、その優れた空間分解能による試料の可視化と、その場での電子分光計測から、金属から有機分子にいたる幅広い材料特性評価ツールとして利用されてきている [1, 2]。近年、Pb や Ir 薄膜の金属表面において STM 分光中のフェルミ準位にてクーパ対に由来する伝導と超伝導ギャップ (Δ) を挟んで対称的な 2 つのボゾンピークが確認され、トポロジカル超伝導が注目されてきている [3, 4]。本研究では、STM (カールスルーエ工科大学所有) を用いてバルク貴金属基板表面の超伝導測定を行った。W 探針を使用した [5]。

基板上の STM 測定から、10–50 nm 幅の原子テラスを確認した (原子ステップ \sim 0.2 nm)。このバルク貴金属表面で超伝導ギャップを計測した結果、バルク貴金属で報告されている超伝導臨界温度 T_c とは異なる超伝導ギャップ Δ を得た。試料の清浄化を再び行う前後でも変化した。ギャップ Δ に差が生じた原因が不純物によるものか基板表面特性によるものか原因を考察する。

参考文献

- 1) E. Inami, T. K. Yamada, et al., **Scientific Reports** 8, 353 (2018).
- 2) T. K. Yamada, et al., **Phys. Rev. B** 94, 195437 (2016).
- 3) S. Yoshizawa and T. Uchihashi, **J. Phys. Soc. Jap.** 83, 065001 (2014).
- 4) C. Brun, et al., **Phys. Rev. Lett.**, 102, 207002 (2009).
- 5) T. K. Yamada, et al., **Review of Scientific Instruments** 87, 033703 (2016).

00046

Ag 超薄膜中の量子閉じ込めにおける Wetting Layer の効果

東工大理¹, 東工大物質理工² ○板倉悠太¹, 菅原喜周¹, 山崎詩郎¹, 中辻寛², 平山博之¹

Si(111)7×7 基板上に Ag を蒸着すると、まず Ag 原子が無秩序に並んだ Wetting Layer で覆われ、その上に Ag(111)島が成長する、Stranski-Krastanov モードによって Ag 島成長が進行することが知られている。しかしながら、最近の X 線回折の研究から、Ag(111)島の直下では Wetting Layer が結晶化し Ag(111)構造になっている可能性が指摘されている。[1] Wetting Layer が結晶化すれば実効的な Ag(111)島の高さが増す。本研究では、走査トンネル顕微鏡を用いて、Ag(111)島の内部に閉じ込められた電子の量子井戸準位から Ag(111)島の実効的な膜厚を決定し、そこから Wetting Layer の結晶化の有無を決定することを試みた。

まず、Ag の蒸着時間に対する全 Ag 島の体積を正確に評価することにより、Wetting Layer の膜厚が約 0.7ML 程度であることを決定した。次に、膜厚が 4~13ML の Ag 島の上で dz/dV スペクトル測定を行い、見掛けの膜厚と量子井戸準位の関係を求めた。一方で、Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 基板上に Ag を蒸着すると、Wetting Layer が形成されずに、基板上に直接 Ag 島が成長する、Volmer-Weber モードによって Ag 島成長が進行することが知られている。この Ag 島上での dz/dV スペクトル測定から、実際の膜厚と量子井戸準位の関係が求められている。[2]これらの異なる基板上での結果を比較し、Si(111)7x7 基板上の Ag 島では、Wetting Layer が結晶化している可能性があることを明らかにした。

参考文献

- 1) Yiyao Chen, M.W. Gramlich, S. T. Hayden, and P. F. Miceli, Phys. Rev. Lett. **114**, 035501 (2015)
- 2) K. Sugawara, K. Nagase, S. Yamazaki, K. Nakatsuji, and H. Hirayama Phys. Rev. B **96**, 075444 (2017)

00047

Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 基板上的 In 吸着表面超構造

東工大理¹, 東工大物質理工² ○車尾ガアルティン基¹, 荻野嵩大¹, 山崎詩郎¹, 中辻寛², 平山博之¹

清浄な Si(111) 7×7 表面上に、 $400 \sim 550^\circ\text{C}$ で In 原子を吸着させると、表面構造は吸着量の増加に伴って $7 \times 7 \rightarrow \sqrt{3} \times \sqrt{3} \rightarrow \sqrt{31} \times \sqrt{31} \rightarrow 4 \times 1$ へと変化していく。またこの時に現れる Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In 表面に対し、室温で In 原子を吸着させると、表面構造は $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \rightarrow 2 \times 2 \rightarrow \sqrt{7} \times \sqrt{3}$ のように変化することが知られている。ただし、この時現れる 2×2 および $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 周期構造に対し、下地の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In 構造がどのような影響を与えているかは明らかになっていない。

そこで本研究では、ボロンがハイドープされた Si(111)の加熱処理により、In 原子を含まない $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期構造を持つ Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 表面を作製し、この上に In 原子を吸着した際に、その表面構造がどのように変化していくかを調べた。

この結果、作製した Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B を 380°C に保ったまま表面に In 原子を吸着させ、吸着量に伴う表面周期構造変化を低速電子回折(LEED)にて観測したところ、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ とは異なる 2 種類の周期が確認できた。さらに、走査トンネル顕微鏡(STM)によってその二つの周期構造を持つ表面をそれぞれ観察した結果、それらは $2\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ と $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ からなる構造と、 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ の構造であることが明らかになった。

参考文献

- 1) J. Kraft, et al., Phys. Rev. B **55**, 5384 (1997)
- 2) A. A. Saranin, et al., Phys. Rev. B **74**, 035436 (2006)

00050

Ge(001)-2x1 表面における低速陽電子回折パターンの観測

量研高崎¹, 産総研², 高工研³, 千葉大⁴, 東京学芸大⁵ ○和田健¹, 白澤徹郎², 望月出海³,
藤浪真紀⁴, 前川雅樹¹, 河裾厚男¹, 高橋敏男⁵, 兵頭俊夫³

低速陽電子回折 (Low-energy positron diffraction, LEPD) は低速電子回折 (Low-energy electron diffraction, LEED) の陽電子版である。陽電子は、散乱因子が X 線と同様に単純かつ滑らかで、電子より平均自由行程が短く多重散乱が少ないため、表面構造解析にとって理想的な量子ビームと言われている¹⁾。また、陽電子は原子核から反発をうけ相対論的効果を受けにくいいため、LEED では解析が難しい重元素を含む系の解析も有効と考えられている²⁾。かつて放射性同位体から放出される陽電子を用いた LEPD 実験が行なわれたことがあったが²⁾、十分なビーム強度を得るのが困難で、実験的な研究は 2000 年代以降途絶えていた。

我々は加速器ベースの低速陽電子ビームを用いた LEPD 装置の開発し、Ge(001)-2x1 構造による回折パターンの取得に成功した³⁾。現在、20 eV から 300 eV 程度の範囲で入射エネルギーをかえた回折パターンを取得している。LEED で通常行なわれている $I-V$ 解析に加え、理論家により有効性が提唱されている LEPD による表面ホログラフィ及び表面パターン関数による構造解析⁴⁾の検証を開始した。

本発表では開発した LEPD 装置の概要を示すと共に、LEPD による表面構造解析の可能性について議論する。

参考文献

- 1) S. Y. Tong, Surf. Sci. 457, L432 (2000).
- 2) K. F. Canter, C. B. Duke, and A. P. Mills, in R. Vanselow and R. Howe (eds.), Chemistry and Physics of Solid Surfaces VIII, Springer, 183 (1990).
- 3) K. Wada et al., submitted to e-JSSNT
- 4) S. Y. Tong et al., Phys. Rev. Lett. 69, 3654 (1992); H. Wu and S. Y. Tong, Phys. Rev. Lett. 87, 036101 (2001).

00055

TiH_{2-δ}エピタキシャル薄膜の水素組成と電子輸送特性

東工大物質理工¹、JST さきがけ²、東北大 AIMR³、東大生産研⁴、東北大金研⁵

○笹原悠輝¹、清水亮太^{1,2}、西尾和記¹、大口裕之³、小倉正平⁴、折茂慎一^{3,5}、福谷克之⁴、一杉太郎¹

[序]: 金属水素化物は硫化水素における高温超伝導の報告[1]以降、エレクトロニクス応用への関心が高まっている。これまで我々のグループではLiH[2]やTiH₂[3]のエピタキシャル成長を報告してきたが、金属水素化物の詳細な電子物性の研究報告は少ない。そこで本研究では、エピタキシャル薄膜における薄膜内部の水素組成に着目し、水素化チタン(TiH_{2-δ})の水素組成と電子輸送特性の関係について調べた。

[実験と結果]: MgO(100)、MgO(110)、Al₂O₃(0001)基板上にそれぞれ(100)、(110)、(111)配向したTiH_{2-δ}薄膜の作製を行った(基板温度: 150°C、水素分圧: 0.03 – 0.15 Pa)。作製した薄膜の膜内水素組成の定量には核反応分析法を用いた。これらの薄膜の輸送特性評価において、抵抗率の温度依存性はすべて金属的挙動を示したが、Hall係数の温度依存性は薄膜中の水素組成に応じて異なった挙動を示した。具体的には、水素欠損量(δ)の小さな薄膜は全温度領域でホール伝導であったが、δ > 0.3の薄膜は室温付近ではホール伝導、低温では電子伝導であり、キャリアの符号が反転する挙動を確認した。したがって、低温領域における電子伝導性は物質中の水素欠損に由来していると考えられる。これらの結果は、化学量論的なTiH₂は本質的にホール伝導であり、水素欠損に起因した余剰電子キャリアが生成されていることを示唆している。

参考文献

[1]: Drozdov *et al.*, Nature **525** (2015) 73.

[2]: Oguchi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **105** (2014) 211601.

[3]: Shimizu *et al.*, APL Mater. **5** (2017) 086102.

¹東工大物質理工、²JSTさきがけ、³東大工

○渡邊佑紀¹、清水亮太^{1,2}、西尾和記¹、杉山一生¹、リウ ウェイ³、渡邊聡³、一杉太郎¹

[序]: メモリデバイス微細化は物理的限界に近づき、諸物性を利用した次世代メモリの研究が活発化している。その中で我々は、Li/Li₃PO₄/Auの薄膜積層構造をもつ電圧記録型メモリデバイスを報告した[1]。メモリ動作はLi₃PO₄/Au電極界面での反応による標準電極電位の変化に由来すると考えられる。性能向上に向け、界面におけるLi⁺イオンの挙動解明が重要であるが、AuはLiと容易に合金を形成するため、電極界面反応のモデルが複雑化する。そこで本研究では、Liと合金化しないNiを用いたメモリ動作を検証し、動作メカニズムの検討を目指した。その結果、3つの異なる電位状態を保持できることを見出したので報告する。

[実験と結果]: ガラス基板上にLi(1 μm)/Li₃PO₄(800 nm)/Ni(100 nm)積層構造を作製し、Li(対極)-Ni(作用極)間に電圧を印加して記録・消去動作を行った。0 - 4.5 Vの範囲におけるCyclic Voltammetry測定では電流ピークが3つ観測され、Li₃PO₄/Ni電極界面における多段階反応が予測された。そのため、カットオフ電位を0.18 V、2.0 V、3.5 Vに設定して電圧走査させたのち、開放端電位の緩和過程を調べた。すると、それぞれの開放端電位は0.95 V、1.35 V、1.85 Vに漸近し、3種の記録電圧を維持することを見出した。我々の理論計算によればNi電極上の1層以下のLi被覆量の違いで電位差が生じると考えられ、多値記録だけでなく省電力デバイスとしての応用も期待される。

参考文献

[1]: Sugiyama, Hitosugi *et al.*, APL Mater., **5** (2017) 046105.

00057

ベイズ最適化を組み込んだ成膜条件探索システムの構築

東工大物質理工¹, JST さきがけ², 産総研³ ○小林成¹, 清水亮太^{1,2}, 安藤康伸³, 一杉太郎¹

[序]: 実験の効率化に向けた取り組みが急務となっている。ベイズ最適化とロボット搬送システムを組み合わせることで、全自動の薄膜作製条件最適化が可能であり、生産性向上に非常に有効だと考えられる。我々のグループでは、そのような成膜システムを新たに構築し、高速な薄膜材料合成を目指している。その一例として、ベイズ最適化を用いた $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_y$ (LiPON) 薄膜[1]のイオン伝導度最大化の試みについて紹介する。

[実験・結果]: 最初に成膜条件探索におけるベイズ最適化の有効性を検討した。現実の成膜では 5 つ以上の成膜パラメータについて、数千通りの網羅的な条件から最適化を行う。その効率化に向け、2 パラメータにおける $50 \times 50 = 2500$ 条件の未知関数に対してベイズ最適化を用いた最大値探索を行った。すると、30 回程度の試行回数で局所解ではない全探索空間内の最大値に収束できたことから、最大物性値を得る成膜条件探索の高速化が期待できる。以上のアルゴリズムを導入した成膜システム構築に向け、LiPON 薄膜作製のためのスパッタ装置を立ち上げ、良好な薄膜(イオン伝導度 3.5×10^{-7} S/cm)の作製を確認した。当日は、このイオン伝導度を最大化するためにベイズ最適化を用いた結果を紹介する。

参考文献

1) Bates *et al.*, J. Power Sources **43-44** (1993) 103.

58 反応性マグネトロンスパッタ法を用いた YH_2 単相エピタキシャル薄膜の配向制御

東工大物質理工¹, JST さきがけ², 東北大 AIMR³, 東大生産研⁴, 東北大金研⁵

○小松遊矢¹, 清水亮太^{1,2}, 笹原悠輝¹, 西尾和記¹, 大口裕之³, 小倉正平⁴, 福谷克之⁴, 折茂慎一^{3,5}, 一杉太郎¹

[序]: 水素化イットリウム(YH_x)は水素含有量によって金属-絶縁体転移[1]を示す興味深い物質であり、調光ミラー応用などの観点で研究がなされてきた。しかしながら、詳細な物性研究に必要なエピタキシャル薄膜は、蛍石構造で安定な(111)面方向に成長した YH_2 に限られており[2]、その成長方位制御はなされていない。そこで本研究では、 YH_2 の(100), (110), (111)エピタキシャル薄膜を反応性マグネトロンスパッタ法によって作製し、その配向制御に成功したので報告する。

[実験と結果]: YH_2 (蛍石型, $a = 5.207 \text{ \AA}$)薄膜の作製には反応性マグネトロンスパッタ法を用い、作製条件探索のために基板温度(T_s , $100^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}$, 50°C 刻み)を変化させた。ターゲットには金属 Y を、基板にはイットリア安定化ジルコニア(YSZ, 蛍石型, $a = 5.136 \text{ \AA}$)の(100), (110), (111)面を用い、成膜雰囲気は $\text{Ar} : \text{H}_2 = 10 : 1$ (全圧 1.1 Pa)とした。なお、作製した薄膜の構造は X 線回折(XRD)で評価した。 $T_s = 150^\circ\text{C}$ において、YSZ の組各面方位を反映して配向した単相の YH_2 が得られ、 $T_s = 300^\circ\text{C}$ 以上では酸化物イオン良導体の YSZ 基板からの酸素供給によるイットリウム酸化物が混在するようになった。 $T_s = 150^\circ\text{C}$ の薄膜における極点図測定では、面内でも基板の面方位を反映したエピタキシャル成長していることを確認した。当日は、作製した薄膜の電子輸送特性についても報告する。

参考文献

[1]: Huiberts *et al.*, Nature **380** (1996) 231.

[2]: Nagengast *et al.*, Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 1724.

00059 スピネル型 LiTi_2O_4 エピタキシャル薄膜を用いた全固体 Li 電池の作製と
界面ダイポールによる Li イオン伝導特性の制御

東工大物質理工¹, JST さきがけ²

○小林安貴¹, 西尾和記¹, 清水亮太^{1,2}, 一杉太郎¹

[序]: 電気自動車の急速な普及に伴い、高い安全性を有する全固体 Li 電池の実用化が強く望まれている。その実用化に向けた課題の一つが固体電解質と電極間における界面抵抗の低減である。我々は結晶方位や表面構造の規定が可能なエピタキシャル薄膜技術を活用し、固体電解質- LiCoO_2 正極界面における超低抵抗($8.6 \Omega\text{-cm}^2$)を実現している[1]。しかし、負極と固体電解質が形成する界面に着目した定量的な研究は皆無である。そこで本研究では、サイクル特性や電子伝導性に優れるスピネル型 LiTi_2O_4 負極材料に着目し、界面抵抗の定量評価を目指してエピタキシャル薄膜を利用した全固体 Li 薄膜モデル電池作製を行ったので報告する。

[実験]: パルスレーザー堆積法(PLD 法、KrF エキシマレーザー)により 70 nm の LiTi_2O_4 エピタキシャル薄膜を 0.5wt%Nb:SrTiO₃(111)単結晶基板上に作製した。続いて固体電解質であるアモルファス Li_3PO_4 (PLD 法、ArF エキシマレーザー、1 μm)、対極となる Li 金属(抵抗加熱、1 μm)を蒸着した。また集電体でもある基板のオーミック接触のために Ti/Au 薄膜(RF マグネトロンスパッタリング法)を堆積した。サイクリックボルタメトリー測定では、1.35 V 付近に鋭い酸化・還元ピークを観測し、良質な電気化学特性を得た。一方で、充放電特性においては、充電量に対して放電量が約 6 倍多い異常な傾向を示し、SrTiO₃ 基板上への Li 拡散が示唆される。当日はこの基板への Li 拡散の抑制に関する取り組みについても報告する予定である。

参考文献

[1] Haruta, Hitosugi *et al.*, Nano Lett. **15**, (2015) 1498.

62 可視光応答型酸窒化物光触媒 CaTaO_2N のヘテロエピタキシャル薄膜合成

東大¹, 筑波大² ○若杉 人¹, 廣瀬 靖¹, 中尾 祥一郎¹, 原山 勲², 綿引 悠美², 関場 大一郎², 長谷川 哲也¹

クリーンで再生可能なエネルギーとして、太陽光を用いた水分解光触媒反応による水素製造が注目されている。酸窒化物半導体は、可視光応答光触媒として盛んに研究されているが¹⁾、主に粉末試料が用いられており、触媒表面あるいは界面の微視的な構造と触媒活性の関係の理解は進んでいない。本研究では、可視光による水の全分解反応²⁾が報告されているペロブスカイト型 CaTaO_2N をモデル系としてヘテロエピタキシャル成長による単結晶薄膜の合成と表面形状制御に取り組んだ。

酸化物ターゲットを用いた反応性スパッタ法により、 $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3(100)$ と $\text{DyScO}_3(110)$ 基板上に薄膜を堆積した。成膜温度 (T_s)、全圧 (P_{tot})、 N_2 分圧 (P_{N_2}) をパラメータとし、結晶構造を XRD、表面形状を AFM、膜中の N 量を弾性反跳粒子検出法で分析した。図は $T_s=630^\circ\text{C}$ 、 $P_{\text{tot}}=0.75\text{ Pa}$ を固定し、 P_{N_2} を変えて作製したエピタキシャル薄膜の分析結果である。N/Ta 比は P_{N_2} の増加とともに増大し、 $7.5 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ 以上でほぼ化学量論組成 (N/Ta \sim 1) で飽和した。一方、二乗平均表面荒さ (r_{RMS}) は $7.5 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ で最小となった。以上より $7.5 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ が最適と結論した。逆格子マッピング測定により、最適条件では薄膜は基板に対してコヒーレントに成長することを確認した。さらに、格子ミスマッチが小さな DyScO_3 基板では明瞭なステップ&テラス形状が観察された(内包図)。発表では CaTaO_2N 薄膜の光電極特性についても報告する。

参考文献 1) T. Takata *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **16**, 33506 (2015).

2) J. Xu *et al.*, *Chem. Commun.*, **51**, 7191–7194 (2015).

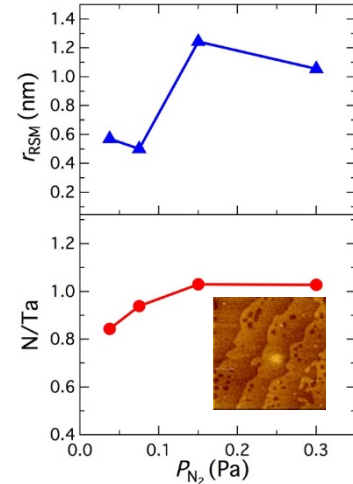


図: $\text{CaTaO}_2\text{N}/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ の N/Ta および r_{RMS} の P_{N_2} 依存性。内包図: $P_{\text{N}_2}=7.5 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ で作製した $\text{CaTaO}_2\text{N}/\text{DyScO}_3$ の AFM 像 ($10 \times 10\mu\text{m}$)。