Thu. Nov 4, 2021

Room F

Surface Science(SS1) Physical Property

[2Fa03-07] SS1

Chair:Kazuyuki Sakamoto(Osaka University)
9:00 AM - 10:15 AM Room F (Marugame)

[2Fa03] Electronic properties of ultrathin Bi_2Te_3 films grown on CaF_2(111)
*shinichiro hatta[1], shinpei higaki[1], hiroshi okuyama[1], tetsuya aruga[1] (1. Kyoto university)
9:00 AM - 9:15 AM

[2Fa04] Thickness-dependence of van Hove singularity in Li-intercalated graphene
*Satoru Ichinokura[1], Masayuki Toyoda[1], Mizuki Hashizume[1], Kentaro Horii[1], Syotaro Kusaka[1], Shin-ichiro Ideta[2], Kiyohisa Tanaka[2], Ryota Shimizu[3], Taro Hitosugi[3], Susumu Saito[1], Toru Hirahara[1] (1. Department of Physics, Tokyo Institute of Technology, 2. UVSOR Facility, Institute for Molecular Science, 3. Department of Applied Chemistry, Tokyo Institute of Technology)
9:15 AM - 9:30 AM

[2Fa05] Study of layer-dependent dynamics of Dirac Fermions in quasi-crystalline bilayer graphene by *concerting* usages of positron diffraction and time-resolved photoemission spectroscopy
*iwao matsuda[1], Yuhao Zhao[1], Yuki Fukaya[2] (1. the University of Tokyo, 2. Japan Atomic Energy Agency)
9:30 AM - 9:45 AM

[2Fa06] Evolution of atomic and electronic structure of double-layer In by Mg deposition
*Shigemi Terakawa[1], Shinichiro Hatta[1], Hiroshi Okuyama[1], Tetsuya Aruga[1] (1. Graduate School of Science, Kyoto University)
9:45 AM - 10:00 AM

[2Fa07] The electronic structure of PdCu surface alloy
*Kei Nagatomo[1], Nanao Morii[1], Takushi Iimori[2], Fumio Komori[1], Hiroyuki Hirayama[3], Kan Nakatsuji[1] (1. Department of Material Science and Engineering,Tokyo Institute of Technology, 2. Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, 3. Department of Physics ,Tokyo Institute of Technology)
10:00 AM - 10:15 AM

Room C

Surface Science(SS1) Physical Property

[2Cp01-06] SS1

Chair:Shunsuke Yoshizawa(NIMS)
1:30 PM - 3:00 PM Room C (Takamatsu)

[2Cp01] Real-space studies of single-molecule reactions induced by localized surface plasmons
*emiko kazuma[1] (1. RIKEN)
1:30 PM - 2:00 PM

[2Cp03] Investigation of Low-dimensional Si Structures on Ag(111) by Scanning Probe Microscopy
*Lingyu Feng[1], Keisuke Yabuoshi[1], Jo Onoda[3], Akitoshi Shiotari[1], Masahiro Fukuda[2], Taisuke Ozaki[2], Yoshiaki Sugimoto[1] (1. Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 2. Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 3. University of Alberta)
2:00 PM - 2:30 PM

[2Cp05R] Observation of STM-luminescence induced by THz-field-driven tunneling electrons
*kensuke kimura[1], Yuta Morinaga[2], Hiroshi Imada[1], Ikufumi Katayama[2], Kanta Asakawa[2], Katsumasa Yoshioka[2], Yousoo Kim[1], Jun Takeda[1,2] (1. Cluster for pioneering research, RIKEN, 2. Graduate school of engineering science, Yokohama National University)
2:30 PM - 2:45 PM

[2Cp06] Nano-scale imaging of optical property of pentacene thin-film by Photoinduced Force Microscopy
*Kanata Fukuzawa[1], Tatsuya Yamamoto[1], Kazuki Saito[1], Yasuhiro Sugawara[1] (1. Graduate School of Engineering, Osaka University)
2:45 PM - 3:00 PM

Surface Science(SS1) Physical Property

[2Fa03-07] SS1

Chair:Kazuyuki Sakamoto(Osaka University)

Thu. Nov 4, 2021 9:00 AM - 10:15 AM Room F (Marugame)

[2Fa03] Electronic properties of ultrathin Bi_2Te_3 films grown on CaF_2(111)

*shinichiro hatta[1], shinpei higaki[1], hiroshi okuyama[1], tetsuya aruga[1] （1. Kyoto university）

9:00 AM - 9:15 AM

[2Fa04] Thickness-dependence of van Hove singularity in Li-intercalated graphene

*Satoru Ichinokura[1], Masayuki Toyoda[1], Mizuki Hashizume[1], Kentaro Horii[1], Syotaro Kusaka[1], Shin-ichiro Ideta[2], Kiyohisa Tanaka[2], Ryota Shimizu[3], Taro Hitosugi[3], Susumu Saito[1], Toru Hirahara[1] （1. Department of Physics, Tokyo Institute of Technology, 2. UVSOR Facility, Institute for Molecular Science, 3. Department of Applied Chemistry, Tokyo Institute of Technology）

9:15 AM - 9:30 AM

[2Fa05] Study of layer-dependent dynamics of Dirac Fermions in quasi-crystalline bilayer graphene by *concerting* usages of positron diffraction and time-resolved photoemission spectroscopy

*iwao matsuda[1], Yuhao Zhao[1], Yuki Fukaya[2] （1. the University of Tokyo, 2. Japan Atomic Energy Agency）

9:30 AM - 9:45 AM

[2Fa06] Evolution of atomic and electronic structure of double-layer In by Mg deposition

*Shigemi Terakawa[1], Shinichiro Hatta[1], Hiroshi Okuyama[1], Tetsuya Aruga[1] （1. Graduate School of Science, Kyoto University）

9:45 AM - 10:00 AM

[2Fa07] The electronic structure of PdCu surface alloy

*Kei Nagatomo[1], Nanao Morii[1], Takushi Iimori[2], Fumio Komori[1], Hiroyuki Hirayama[3], Kan Nakatsuji[1] （1. Department of Material Science and Engineering,Tokyo Institute of Technology, 2. Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, 3. Department of Physics ,Tokyo Institute of Technology）

10:00 AM - 10:15 AM

©-

Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2020

CaF_2(111)表面上に成長させた Bi_2Te_3 超薄膜の電子物性

○八田 振一郎，檜垣 慎平，奥山 弘，有賀 哲也
京都大学大学院理学研究科

Electronic properties of ultrathin Bi_2Te_3 films grown on CaF_2(111)

○Shinichiro Hatta, Shinpei Higaki, Hiroshi Okuyama and Tetsuya Aruga
Graduate school of Science, Kyoto University

Bi_2Te_3は三次元トポロジカル絶縁体の一種であり、結晶構造が Te と Te の二次元三角格子が相対するファンデルワールス（vdW）界面をもつことから層状物質でもある。そのため、様々な薄膜作製手法によって薄膜化やヘテロ構造の作製が高い結晶性で得られている。薄膜化は、表面間相互作用によってトポロジカル表面状態（TSS）が壊れる限界膜厚の調査[1]やバルク伝導の寄与を抑制し、TSS による伝導が支配的とする[2]目的で行われている。最近、我々のグループでは、Bi_2Te_3を Si(111)基板上で Te-Bi-Te-Bi-Te で構成される最小単位、1 quintuple layer（QL）から layer-by-layer で成長させることに成功した[3]。さらに、1 QL と 2 QL の超薄膜の電子状態および電気伝導度を測定し、vdW 界面に局在する 2 次元電子状態が非常に高い移動度を示すことを見出した。一方 TSS による伝導はそれより小さいことが示唆された。その要因の一つとして、作製した膜が逆向きのスタッキングが共存するダブルドメイン構造を有していることが挙げられる。そこで、シングルドメインで Bi_2Te_3を成長させることができる基板として、ダングリングボンドをもたない CaF_2(111)表面を用いることにし、Bi_2Te_3の成長および物性を調べた。

CaF_2(111)表面は Si(111)上に約 1 nm（3 層分）、エピタキシャル成長させることにより得た。400 K 程度に保持した CaF_2(111)表面に Bi_2Te_3 蒸着し、低速電子回折（LEED）、角度分解光電子分光法（ARPES）、4 端子電気伝導測定をすべて in situ で行った。作製された Bi_2Te_3超薄膜の LEED パターンは 3 QL 以上で明確に 3 回対称を示した。LEED *I-V* 測定も行い、(10)と(01)スポットの強度比から少数ドメインの割合は高々9%と見積もられた。また ARPES による価電子帯バンドの k 空間マップも三回対称のパターンを示した。これらのことから、Bi_2Te_3はシングルドメイン成長することが確認できた。ARPES では、5 QL までの Bi_2Te_3薄膜についてバンド構造の変化を測定し、バンド計算と比較した。また、同じく膜厚 5 QL までの範囲で電気伝導度の温度依存性を測定した。2 QL 以下では金属状態が存在しているにもかかわらず、金属伝導が観測されなかった。この原因は、膜厚にばらつきがあり、ドメイン間のギャップによって伝導パスがマクロにつながっていないことが挙げられる。一方、3 QL 以上では Si 基板上の Bi_2Te_3よりも高い伝導度が測定された。講演では、伝導度と電子状態の関係についてくわしく考察する。

参考文献

1) Y.–Y. Li *et al.*, Adv. Mater. **22**, 4002 (2010).
2) K. Hoefer *et al*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **111**, 14979 (2014).
3) S. Hatta, *et al.*, Sci. Rep. **11**, 5742 (2021).

*E-mail: hatta@kuchem.kyoto-u.ac.jp

©公益社団法人 日本表面真空学会

Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2021

Li インターカレートしたグラフェンにおける van Hove 特異性の層数依存性

○一ノ倉聖 [1,*]，豊田雅之 [1]，橋爪瑞葵 [1]，堀井健太郎 [1]，日下翔太郎 [1]，出田真一郎 [2]，田中清尚 [2]，清水亮太 [3]，一杉太郎 [3]，斎藤晋 [1]，平原徹 [1]

[1] 東京工業大学理学院，[2] 分子科学研究所 UVSOR，[3] 東京工業大学物質理工学院

Thickness-dependence of van Hove singularity in Li-intercalated graphene

○S. Ichinokura[1,*], M. Toyoda[1], M. Hashizume[1], K. Horii[1], S. Kusaka[1], S. Ideta[2], K. Tanaka[2], R. Shimizu[3], T. Hitosugi[3], S. Saito[1], and T. Hirahara[1]

[1] Department of Physics, Tokyo Institute of Technology, [2] UVSOR Facility, Institute for Molecular Science, [3]Department of Applied Chemistry, Tokyo Institute of Technology

最近、2 次元物質中でフラットバンドによる多体効果の増強が精力的に研究されている [1)]。フラットバンドがフェルミ面上に現れたとき、van Hove 特異性(VHS)と呼ばれる状態密度の発散が起こる。グラフェンには約 2eV 非占有側にフラットバンドが存在する。電子供与性物質からの過剰なキャリアドープにより、それを占有状態とすることができる。多体効果による多彩な電子相図を調べるには、さらに電界効果などにより VHS 条件の近傍でフェルミ準位を細かく制御する必要がある。Li は電気化学的インターカレーションが可能であり、制御性が高い。Li 侵入グラフェンの電子状態は真空蒸着と角度分解光電子分光法により調べられてきたが、VHS に着目してフェルミ面近傍を解析した例はこれまでなかった。また、Li が侵入した多層グラフェンの電子状態も調べられていなかった。そこで、本研究では層数制御したグラフェンに Li をインターカレートさせ、VHS に着目してバンド構造測定を行い、さらに第一原理計算と比較した。

SiC 基板上の単層グラフェンに Li を蒸着すると、グラフェン下のバッファ層が遊離し、２層グラフェンとなる。Li は更にその間に√3×√3 周期で侵入する(Fig. 1a)。すると Γ 点を中心とした 2 重のディラックコーン π_1^*，π_2^*が生じる [2)]。Li 侵入 2 層グラフェンのフェルミ面近傍のバンド構造を Fig. 1b に示す。π_2^*は√3×√3 ブリルアンゾーンの M 点において VHS 条件を満たしている。同様に *n* 層グラフェンからは *n*+1 層の Li 侵入グラフェンができる。そこで単層から多層のグラフェンに Li を侵入させ、バンド構造を系統的に調べた。すると、層数増加に伴いフラットバンドは高束縛エネルギー側に単調にシフトしたが、変化は最大でも 60 meV にとどまった。しかし第一原理計算を行うと、層数変化に

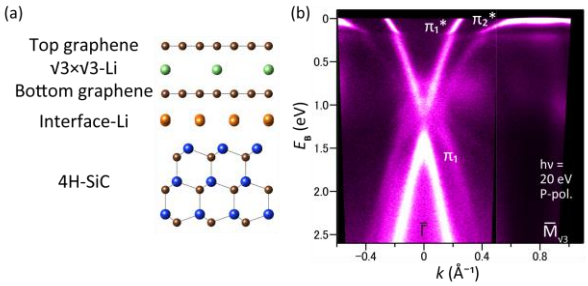

Fig. 1. SiC 基板上の Li 侵入 2 層グラフェンの(a)結晶構造と(b) Γ 点近傍の電子状態。

よりフラットバンドのエネルギーは不規則に変化した。これは主にグラフェン層間の相互作用の変化を反映している。実験で見られたシフトも層間相互作用の変化が要因であると考えられる。しかし、計算ではフラットバンドが最大 0.4 eV 動いていたため、何らかの機構によりシフトが抑制されていると考えられる。SiC 基板を含んだモデルで計算を行うと、基板の表面状態がディラックバンドと混成し、フェルミ面近傍の電子状態に変化を与え、バンドシフトを抑制し得ることが明らかとなった。また、グラフェンと SiC の界面にはショットキー接合が生じており、SiC 基板はバックゲートとして用いることができる。従って、Li 侵入グラフェンにおいては層数および電界効果によって VHS 点近傍でのフェルミ面制御が可能であることがわかった。

文　献

1) Y. Cao *et al.*, Nature **556,** 43-50 (2018).
2) C. Bao *et al.*, Phys. Rev. Lett. **126,** 206804 (2021).

*E-mail:　ichinokura@phys.titech.ac.jp

©公益社団法人 日本表面真空学会

Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2021

Study of layer-dependent dynamics of Dirac Fermions in quasi-crystalline bilayer graphene by *concerting* usages of positron diffraction and time-resolved photoemission spectroscopy

Yuhao Zhao[1], Yuki Fukaya[2], and ○Iwao Matsuda[1*]

[1]*Institute for Solid State Physics (ISSP), The University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan*

[2]*Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Ibaraki 319-1195, Japan*

Dynamical behavior of carriers in graphene has attracted academic interests to investigate temporal evolutions of the massless Dirac Fermions and also technical needs to develop the next-generation optoelectronic devices. The comprehensive understanding has been conducted by direct observations of the electronic states by time- and angle-resolved photoemission spectroscopy (TARPES) [1-3]. Using optical pulses, photo-excited carriers in graphene layers were traced in real time and the dynamics was described by various elementary processes. Recently, twisted bilayer graphene was synthesized and showed intriguing properties, such as quasi-crystallinity at twisted angle of 30° [4]. The novel material has further opened a research filed of ”Twistronics”. TARPES measurements on the epitaxial quasi-crystalline bilayer graphene (QCBG) observed the transient voltage between the two layers that were not expected theoretically. The experimental reasoning has required contributions from the substrate or the interface but the detailed scenario has remained unknown. Compared to a free-standing layer of graphene, the epitaxial graphene layer is complicated with various external factors, *i.e.* interface, substrate, and doping. Thus, it is required to investigate the environmental effect to reveal dynamics of the Dirac Fermions in reality.

In the present research, we performed TARPES measurements on various systems of single and bilayer graphene on the Si-face SiC substrates to extensively study the carrier dynamics. In QCBG, we confirmed temporal evolutions of photo-excited carriers in Dirac cones that were asymmetric between the upper and lower layers, which should be described by the transient doping from the interface. The quantitative discussion was made with the structural parameters, interlayer distance, determined by positron diffraction (PD) experiments [5]. The concerting usages of TARPES and PD quantitatively revealed the transport mechanism that was induced by the optical pumping. Furthermore, our systematic results of graphene layers on various types of the SiC substrate [1-3] have led to assign a reasonable source of the doping carrier. The details will be described in the presentation.

*E-mail: imatsuda@issp.u-tokyo.ac.jp

Reference

[1] T. Suzuki, T. Iimori, S. J. Ahn, Y. Zhao, M. Watanabe, J. Xu, M. Fujisawa, T. Kanai, N. Ishii, J. Itatani, K. Suwa, H. Fukidome, S. Tanaka, J. R. Ahn, K. Okazaki, S. Shin, F. Komori, and I. Matsuda, ACS Nano, **13**, 11981(2019).

[2] T. Someya, H. Fukidome, H. Watanabe, T. Yamamoto, M. Okada, H. Suzuki, Y. Ogawa, T. Iimori, N. Ishii, T. Kanai, K. Tashima, B. Feng, S. Yamamoto, J. Itatani, F. Komori, K. Okazaki, S. Shin, and I. Matsuda, Phys. Rev. B **95**, 165303 (2017).

[3] T. Someya, H. Fukidome, Y. Ishida, R. Yoshida, T. Iimori, R. Yukawa, K. Akikubo, Sh. Yamamoto, S. Yamamoto, T. Yamamoto, T. Kanai, K. Funakubo, M. Suemitsu, J. Itatani, F. Komori, S. Shin, and I. Matsuda, Appl. Phys. Lett. **104**, 161103 (2014).

[4] S. J. Ahn, P. Moon, T. H. Kim, H. W. Kim, H. C. Shin, E. H. Kim, H. W. Cha, S. J. Kahng, P. Kim, M. Koshino, Y. W. Son, C. W. Yang, J. R. Ahn, Science **361**, 782 (2018).

[5] Y. Fukaya, I. Matsuda, B. Feng I. Mochizuki, T. Hyodo, and S. Shamoto, 2D Materials **3**, 035019 (2016).

©The Japan Society of Vacuum and Surface Science

Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2021

Mg 蒸着による In２原子層金属の構造と電子状態の変化

○寺川 成海，八田 振一郎，奥山 弘，有賀 哲也*

京都大学大学院理学研究科

Evolution of atomic and electronic structure of double-layer In by Mg deposition

○Shigemi Terakawa, Shinichiro Hatta, Hiroshi Okuyama and Tetsuya Aruga*

Graduate School of Science, Kyoto University

Si や Ge などの半導体基板上の金属超薄膜は、低次元金属の物性研究を行う理想的な系であり盛んに研究されてきた。近年では、2 種類以上の金属元素からなる表面合金の研究も進められ、Rashba 効果によるスピン分裂と超伝導の両方を示す(Tl, Pb)/Si(111) [1] など、興味深い物性を示す表面合金相が報告されている。最近、我々は、Si(111)表面上の Pb 単原子層金属に Mg を蒸着することで、金属的な電子構造をもつ表面合金相の作製に成功した[2]。本研究では、さらなる表面合金相の探索を目的として、In/Si(111)表面への Mg 蒸着による構造と電子状態の変化を調べた。

In/Si(111)表面には In 被覆率 0.3 ~ 2.4 ML の複数の相が知られており[3]、各相への Mg 蒸着による構造変化を低速電子回折(LEED)および走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて調べた。2 原子層構造をもつ In/Si(111) (√7 ×√3)相（In 被覆率 2.4 ML, Fig. 1(a)）[4, 5]に、Mg を室温以下の温度で蒸着することで、(2√3×2√3) (Mg 被覆率 0.2 ML, Fig. 1(b)) および(√3×√3) (Mg 被覆率 1 ML, Fig. 1(c)) の 2 つの新たな超構造ができることがわかった。

作製した 2 つの相の電子構造を角度分解光電子分光(ARPES) で調べた。(2√3×2√3)相と(√3×√3)相のそれぞれにおいて、各相の周期を反映し、かつフェルミ準位を横切る表面バンドが観察された。(2√3×2√3)相は、2 次元自由電子的な円形のフェルミ面を持ち、そのフェルミ波数は 1.41 Å^{-1} であり、In/Si(111) (√7 ×√3)相 (1.40 Å^{-1})よりわずかに増加した。一方、(√3×√3)相はより複雑な電子構造を示し、フェルミ面は波数 1.30, 1.46 Å^{-1} の 2 つの円で構成される。第一原理計算により、(√3×√3)相のバンド構造の特徴は In 2 層と Mg 1 層が積層した 3 原子層構造モデルで再現されることがわかった。

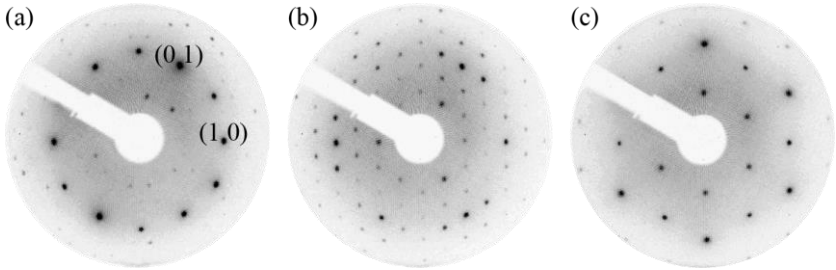

Fig. 1. (a) In/Si(111) (√7 ×√3), (b) (Mg, In)/Si(111) (2√3× 2√3), (c) (√3×√3)の LEED パターン(E_p = 85 eV).

文　献

1) A. V. Matetskiy *et al*.: Phys. Rev. Lett. **115**, 147003 (2015).
2) 寺川成海 他: 2020 年日本表面真空学会学術講演会 2Ba04S (2020).
3) J. Kraft *et al*.: Phys. Rev. B **55**, 5384 (1997).
4) J. W. Park and M. H. Kang: Phys. Rev. Lett. **109**, 166102 (2012).
5) T. Shirasawa *et al*.: Phys. Rev. B **99**, 100502(R) (2019).

*E-mail: aruga@kuchem.kyoto-u.ac.jp

©公益社団法人 日本表面真空学会

Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2021

PdCu 表面合金層の電子構造

○永友 慶[1]，森井 七生[1]，飯盛 拓嗣[2]，小森 文夫[1]，平山 博之[3]，中辻 寛[1*]

[1]東京工業大学物質理工学院，[2]東京大学物性研究所，[3]東京工業大学理学院

The electronic structure of PdCu surface alloy

○Kei Nagatomo[1]，Nanao Morii[1] ,Takushi Iimori[2] ,Fumio Komori[1] ,Hiroyuki Hirayama[3] , Kan Nakatsuji[1*]

[1]Department of Materials Science and Engineering,Tokyo Institute of Technology,
[2]Institute for Solid State Physics,University of Tokyo, [1]Department of Physics,Tokyo Institute of Technology

安全な水素化社会実現のためには，水素の貯蔵・輸送・ガス検知などあらゆる場面で安全に管理することが必要である。パラジウム(Pd)は代表的な水素吸蔵金属であり，水素反応において優れた触媒作用を持つことが知られている。特に Pd は銅(Cu)と合金化させることで水素吸蔵量を制御することができ，さらなる水素特性の向上に期待ができる。しかし，PdCu 合金への水素吸着・吸蔵のメカニズムについて電子状態の観点からは必ずしも明らかになっていない。そこで，本研究では Cu(001)単結晶基板を用いて PdCu 表面合金層を作製し，低速電子回折(LEED)，X 線光電子分光(XPS)，角度分解光電子分光(ARPES)から電子状態を調べることを目的とした。

Cu(001)清浄表面上に Pd を 0.5～7 ML 室温蒸着したのち,LEED を用いて表面構造を確認した(Fig. 1)。以前の報告にもあるように，0.5 ML では c(2×2)構造，1.0 ML では p(2×2)p4g 構造が得られた。[1] 一方で，7 ML 蒸着後に 600K 熱処理を行うと，新たな c(2×2)構造が観察された。0.5 ML の c(2×2)構造は最表面の Cu 原子の半分が Pd と置き換わることによって表面合金層を形成している。[2] Figure 2 はCu(001)1×1表面のブリルアンゾーンのΓ-M方向に沿って測定された c(2×2)構造の電子状態である。結合エネルギー2 eV 以下の領域で，0.5 eV，M 点付近の放物線バンドや 1.3 eV 付近に広がるフラットバンドなど c(2×2)構造に由来する表面状態が観察された。これらは第一原理計算によるバンド構造とよく一致しており，Pd 4d 状態と Cu 3d 状態の混成に由来するものである。[3] さらにこれらの表面状態は p(2×2)p4g の電子構造にも観察された。この結果は p(2x2)p4g の構造モデルとして第 2 層に c(2×2)表面合金層が存在することを裏付ける。[4]

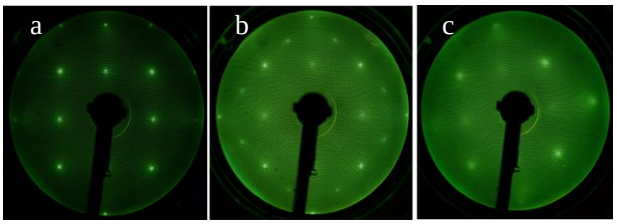

Fig. 1. Pd/Cu(001)表面の LEED 像. (a) c(2×2), (b) p(2×2)p4g，(c) 600 K 熱処理後 c(2×2)

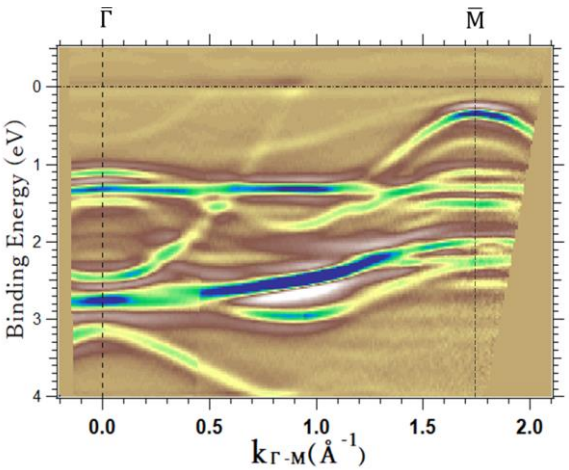

Fig. 2. 0.5 ML の c(2×2)-Pd 表面の電子構造

一方，7 ML 蒸着時に現れる c(2×2)構造は異なる電子構造を示した。詳細な原子構造については未だ明らかではないが,XPS の結果は,熱処理によって PdCu 合金超薄膜が形成されたことを示唆している。

文　献

1) T. D. Pope et al., Surf. Sci. 337 (1995) 79-91.
2) P. W. Murray et al., Surf. Sci. 365 (1996) 591-601.
3) L. Li et al., Phys. Rev. B 71 (2005) 075406.
4) T. Wadayama et al., Surf. Sci. 592 (2005) 72-82.

*E-mail:　nakatsuji.k.aa@m.titech.ac.jp

©公益社団法人 日本表面真空学会

Surface Science(SS1) Physical Property

[2Cp01-06] SS1

Chair:Shunsuke Yoshizawa(NIMS)

Thu. Nov 4, 2021 1:30 PM - 3:00 PM Room C (Takamatsu)

[2Cp01] Real-space studies of single-molecule reactions induced by localized surface plasmons

*emiko kazuma[1] （1. RIKEN）

1:30 PM - 2:00 PM

[2Cp03] Investigation of Low-dimensional Si Structures on Ag(111) by Scanning Probe Microscopy

*Lingyu Feng[1], Keisuke Yabuoshi[1], Jo Onoda[3], Akitoshi Shiotari[1], Masahiro Fukuda[2], Taisuke Ozaki[2], Yoshiaki Sugimoto[1] （1. Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 2. Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 3. University of Alberta）

2:00 PM - 2:30 PM

[2Cp05R] Observation of STM-luminescence induced by THz-field-driven tunneling electrons

*kensuke kimura[1], Yuta Morinaga[2], Hiroshi Imada[1], Ikufumi Katayama[2], Kanta Asakawa[2], Katsumasa Yoshioka[2], Yousoo Kim[1], Jun Takeda[1,2] （1. Cluster for pioneering research, RIKEN, 2. Graduate school of engineering science, Yokohama National University）

2:30 PM - 2:45 PM

[2Cp06] Nano-scale imaging of optical property of pentacene thin-film by Photoinduced Force Microscopy

*Kanata Fukuzawa[1], Tatsuya Yamamoto[1], Kazuki Saito[1], Yasuhiro Sugawara[1] （1. Graduate School of Engineering, Osaka University）

2:45 PM - 3:00 PM

©-

Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2021

プラズモンが誘起する単一分子反応の実空間研究

○数間 恵弥子*

理化学研究所 Kim 表面界面科学研究室，JST PRESTO

Real-space studies of single-molecule reactions induced by localized surface plasmons

○Emiko Kazuma*

RIKEN, JST PRESTO

金や銀などの金属ナノ構造に光を照射することで励起できる局在表面プラズモンは、太陽光エネルギーを高効率に利用する手段として、局所分光分析法から光機能デバイスまで幅広い応用が期待されている。プラズモンが分子に直接作用することで起こるプラズモン誘起化学反応は、2010 年頃から応用研究が盛んに進められている[1-3]。プラズモンは生成から緩和過程において、増強電場、ホットキャリア、熱を生成し（Fig. 1）、そのいずれもが分子の励起源となり得ることから、主に 4 つの分子の励起機構が提案されている[3]。しかし、プラズモンの近接場は金属表面近傍のナノメートル領域に局在することから、従来のマクロスコピックな手法では反応を直接観察することは困難であり、反応機構は未解明な部分が多くある。さらに、多くの金属ナノ粒子の表面は様々な結晶面から構成されており、表面に吸着した分子の電子状態は不明であるため、分子の電子状態を絡めた反応機構の議論は困難であった。

走査型トンネル顕微鏡に光照射を組み合わせた光 STM は、プラズモン誘起化学反応を実空間観測、解析する上で非常に強力な手法である（Fig. 2a）。形状制御した銀や金製の STM 探針と基板との間に光照射することで生成するギャッププラズモンを利用すれば、プラズモン誘起化学反応の単一分子レベル観測・解析も可能である。さらに、精密に規定された表面および分子を解析対象とすることで、吸着分子の電子状態が反応にどのように関わるのかといった基礎的知見を得ることができる。

本発表では、光 STM を用いたプラズモン誘起化学反応の単一分子レベル研究の成果（Fig. 2b, c）[4,5]について紹介する。ジメチルジスルフィドおよび酸素分子のプラズモン誘起解離反応を単一分子レベルで解析した結果から、金属表面と分子の相互作用の強さによって反応機構が異なることが示唆された。

*E-mail: emiko.kazuma@riken.jp

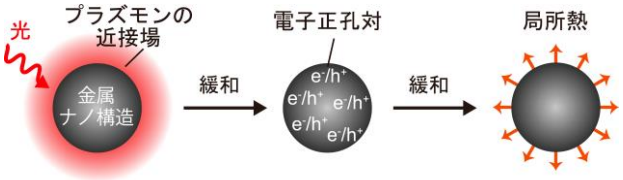

Fig. 1. プラズモンは生成から緩和過程で強電場、ホットキャリア、熱を生成する。

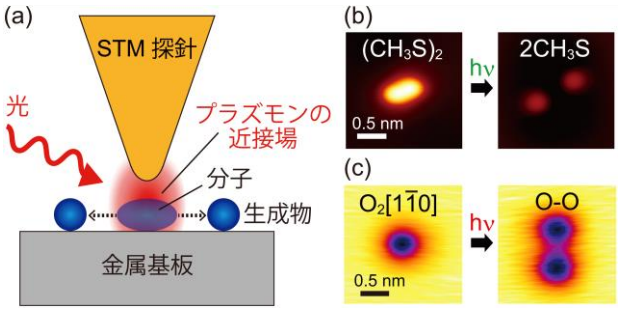

Fig. 2. (a) STM 探針と試料間への光照射により生成するプラズモンが分子の解離反応を誘起。(b) ジメチルジスルフィド分子、(c) 酸素分子のプラズモン誘起解離反応を単一分子レベルで観測。

文　献

[1] S. Linic, U. Aslam, C. Boerigter, and M. Morabito: Nature Mater. **14**, 567 (2015).
[2] M. L. Brongersma, N. J. Halas and P. Nordlander: Nature Nano. **10**, 25 (2015).
[3] E. Kazuma and Y. Kim: Angew. Chem. Int. Ed. **58**, 4800 (2019).
[4] E. Kazuma, J. Jung, H. Ueba, M. Trenary and Y. Kim: Science **360**, 521 (2018).
[5] E. Kazuma, M. Lee, J. Jung, M. Trenary and Y. Kim: Angew. Chem. Int. Ed. **59**, 7960 (2020).

©公益社団法人 日本表面真空学会

Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2021

Investigation of Low-dimensional Si Structures on Ag(111) by Scanning Probe Microscopy

○Lingyu Feng[1*], Keisuke Yabuoshi[1], Onoda Jo[2], Akitoshi Shiotari[1], Masahiro Fukuda[3], Taisuke Ozaki[3], and Yoshiaki Sugimoto[1]

[1]GSFS, The University of Tokyo, [2]University of Alberta, [3]ISSP, The University of Tokyo

Recent years, the progress of miniaturization of electronic devices stimulates a growing interest in low-dimensional materials. Among them, silicene, the allotrope of silicon equivalent of graphene, has attracted increasing attention owing to its superior electronic properties. Silicene has a honeycomb structure similar with graphene. The band structure of silicene, which forms 'Dirac cone' at the symmetric point K in the reciprocal space, indicates that the charge carriers in silicene sheet behave like massless Dirac fermions [1].

In contrast with the totally planar graphene, silicene has a buckled structure, which makes it difficult to determine the detailed structures of silicene. So far, scanning tunneling microscopy (STM) and low-energy electron diffraction (LEED) have been mainly used as characterization method for analysis of silicene structures.

Recently, it was reported that non-contact atomic force microscopy (nc-AFM) has a higher spatial resolution for (4×4) phase of silicene on Ag(111) than STM [2]. The high-resolution AFM imaging can even resolve all the constituent Si atoms, while STM resolves only the upper-buckled ones. Moreover, nc-AFM also for the first time identified the detailed atomic structures of (√13×√13)R13.9° phase of silicene on Ag(111) [3].

In this research, we carried out the AFM observation for T phase of silicene on Ag(111). All the constituent Si atoms including the lower-buckled ones are successfully resolved by high-resolution AFM imaging (Fig.1). The observation results also identified that there are two different types of ordering pattern of T phase [4].

During the synthesis of silicene of Ag(111), a new low-dimensional Si structure, silicon nano-ribbons (SiNRs) on Ag(111) (Fig.2), was also found. Under STM observation, SiNRs appear as two rows of bright protrusions. Based on the STM observation, DFT calculation was carried out to investigate its atomic structure. In the proposed structural model, SiNRs are composed of hexagonal and tetragonal Si rings.

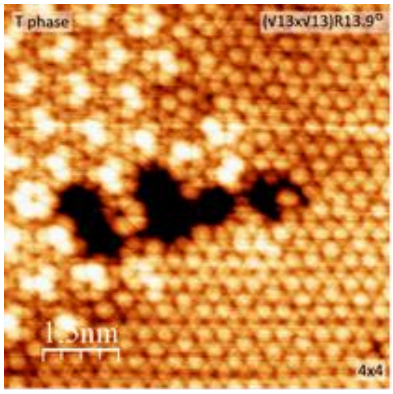

Fig. 1. High-resolution AFM imaging of silicene on Ag(111), on which T phase, (√13×√13)R13.9° and (4×4) phase coexist.

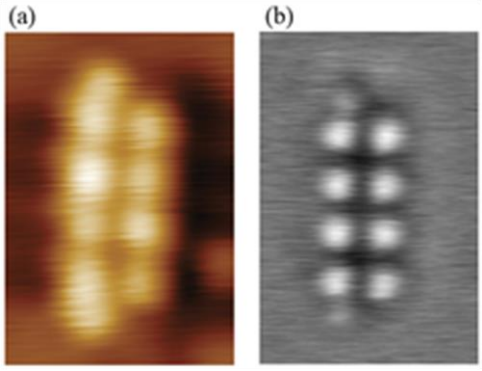

Fig. 2: STM image (a) and AFM image (b) of a SiNR on Ag(111).

References

1) C.-C. Liu et al., Physical review letters **107**, 076802 (2011).
2) J. Onoda, K. Yabuoshi, H. Miyazaki, and Y. Sugimoto, Physical Review B **96**, 241302 (2017).
3) L. Feng, K. Yabuoshi, Y. Sugimoto, J. Onoda, M. Fukuda, and T. Ozaki, Physical Review B **98**, 195311 (2018).
4) J. Onoda, L. Feng, K. Yabuoshi, and Y. Sugimoto, Physical Review Materials **3**, 104002 (2019).
5) L. Feng, A. Shiotari, K. Yabuoshi, M. Fukuda, T. Ozaki and Y. Sugimoto, Physical Review Materials **5**, 034002 (2021).

*E-mail: fenglingyu@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

©The Japan Society of Vacuum and Surface Science

Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2021

テラヘルツ電場駆動トンネル電子により誘起される STM 発光の観測

○木村 謙介 [1], 森永 悠太 [2], 今田 裕 [1*], 片山 郁文 [2*], 浅川 寛太 [2], 吉岡 克将 [2], 金 有洙 [1*], 武田 淳 [1,2*]

[1] 理化学研究所開拓研究本部, [2] 横浜国立大学大学院理工学府

Observation of STM-luminescence induced by THz-field-driven tunneling electrons

○Kensuke Kimura[1], Yuta Morinaga[2], Hiroshi Imada[1*], Ikufumi Katayama[2*], Kanta Asakawa[2], Katsumasa Yoshioka[2], Yousoo Kim[1*], Jun Takeda[1,2*]

[1]Cluster for pioneering research, RIKEN, [2]Graduate school of engineering science, Yokohama National University

シングルサイクルなテラヘルツ(THz)光パルスが有する高強度な光電場を用いることで、走査トンネル顕微鏡(STM)を超高速に駆動することが可能である [1)]。THz-STM と呼ばれるこの手法により、サブピコ秒の高い時間分解能で、局所領域における様々な物性ダイナミクスが調べられてきた [1-4)]。しかしながら、従来の THz-STM で測定される物理量は THz 光電場によって駆動されたトンネル電流のみであることから、超高速駆動された電子が物質中でどのようなエネルギー変換過程を辿るのかを調べることは難しい。そこで本研究では、局所領域で生じるエネルギー変換過程を調べる事を得意とする STM 発光分光技術 [5,6)]を、THz-STM 技術に組み合わせることで THz-STM 発光分光法を開発 [7)]し、STM 探針と金属基板間に形成される局在プラズモンからの発光現象の観測に成功した(Fig.1a)。

本研究で用いた THz 光は、Yb ファイバーレーザー(1030 nm、700 mW, 100 kHz)を用いて、パルス面傾斜法により $LiNbO_3$ 結晶から発生させた。この THz 光を極低温超高真空 STM に導き、STM 内部に備え付けられたレンズを用いて探針に集光した(Fig. 1a)。そして、THz 光により駆動されたトンネル電子により誘起される発光を反対側のレンズでコリメートして STM チャンバー外に導き、グレーティング方式の分光器を通過したのち高感度電荷結合素子(Charge Coupled Device: CCD)で検出した。Fig. 1b は清浄な Ag(111)基板上で測定したトンネル電流の時間変化を示している。THz を STM に照射しているとき(赤の網掛け)、2.6 pA の THz 誘起トンネル電流が観測された。トンネル接合における伝導を記述する Simmons モデル [1-2)]に基づきシミュレーションを行った結果、THz パルスにより 6.5 V の電圧が印加され、瞬間的に 250 μA の電流が流れていることが明らかになった。Fig. 1c は Fig. 1b で THz 光を照射しているときに取得した STM 発光スペクトルである。THz 照射下では、エネルギー幅が広い発光ピークが観測され、局在プラズモンからの発光と結論付けた。本講演では、THz 誘起トンネル電子によるプラズモン励起機構について詳細に議論する。

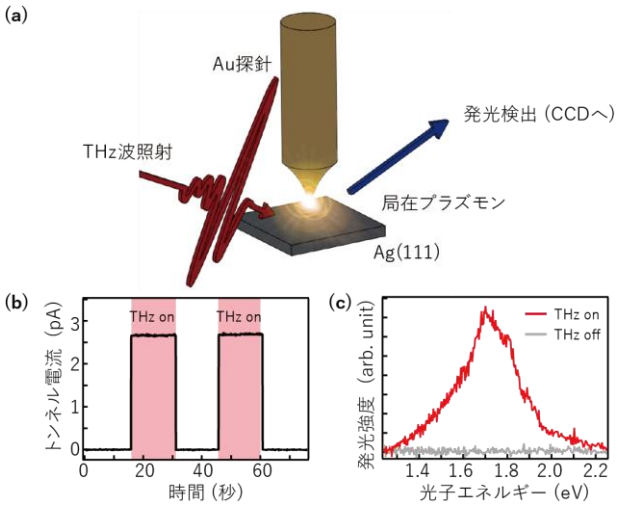

Fig. 1. (a) THz-STM 発光分光法の模式図. (b) トンネル電流の時間変化計測. 赤の網掛け部で THz を照射した. (c) THz-STM 発光スペクトル.

文　献

1) T. L. Cocker *et al.*, *Nat. Photon.* 7, 620 (2013).
2) K. Yoshioka *et al.*, *Nat. Photon.* 10, 762 (2016).
3) S. Yoshida *et al.*, *ACS photon.* 8, 315 (2021).
4) D. Peller *et al.*, *Nature* 585, 58 (2020).
5) H. Imada *et al.*, *Nature* 538, 364 (2016).
6) K. Kimura *et al.*, *Nature* 570, 210 (2019).
7) K. Kimura *et al.*, *ACS photon.* 8, 982 (2021).

*E-mail: himada@riken.jp; katayama-ikufumi-bm@ynu.ac.jp; ykim@riken.jp; jun@yun.ac.jp

©公益社団法人 日本表面真空学会

Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2021

光誘起力顕微鏡による有機薄膜光学特性のナノスケール観測

○福澤 哉太[1], 山本 達也[1], 斎藤 一貴[1], 菅原康弘[1]

[1] 大阪大学大学院工学研究科

Nano-scale imaging of optical property of pentacene thin-film by Photoinduced Force Microscopy

○Kanata Fukuzawa[1],Tatsuya Yamamoto[1],Kazuki Saito[1],Yasuhiro Sugawara

[1] **Graduate School of Engineering, Osaka University**

1. 背景

有機薄膜は、太陽電池や OLED に代表される有機薄膜エレクトロニクスの主要な構成要素であり、その光学特性を知ることは非常に重要である。有機薄膜の光学特性は分子の局所配列構造に依存しており、ナノスケールで不均一である。したがって、有機薄膜の局所配列構造と光学特性を結びつけることのできる高分解能観測法が求められている。光誘起力顕微鏡 (PiFM) は、原子間力顕微鏡 (AFM)をベースとしており、試料表面の光学特性をナノスケール分解能で観測することのできる顕微鏡である。光誘起力顕微鏡では試料に光を入射しており、試料が光を吸収したときの分極の大きさを力として検出している（図 1）。本研究では、光誘起力顕微鏡を用いて、典型的な有機薄膜材料であるペンタセン薄膜のナノスケールでの光学特性の観察を試みた。

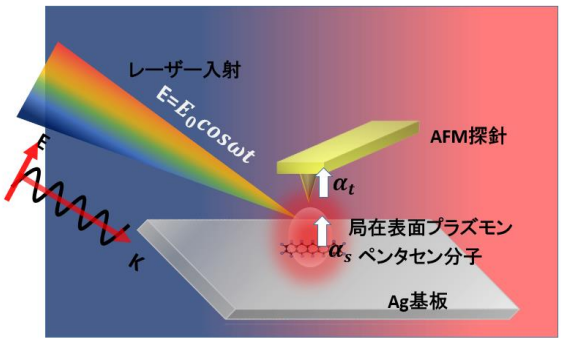

図 1:光誘起力顕微鏡の概念図

2. 実験方法および結果

試料作製の手順としては、まず、基板温度 78K の Ag(001)表面にペンタセン分子を蒸着した後、120℃で 10 分加熱することでペンタセン 2 層膜を作製した。照射する光の波長は 690nm、探針としては金コートした Si カンチレバーを用いた。また光誘起力の測定に際して、探針試料間の接触電位差(CPD)や表面光起電力(SPV)によるアーティファクトを除去するために KPFM フィードバックによる CPD 補償も同時に行った。また、光照射によるカンチレバーの光熱励振の影響を除去するためヘテロダイン FM 方式［1, 2］を導入し、光誘起力をより高感度に検出できるようにした。光誘起力顕微鏡によるペンタセン薄膜表面の光誘起力像は図 2 のようになった。光誘起力は 1 層膜上よりも 2 層膜上での方が大きかった。これは、探針と基板間のギャップモードプラズモンによる増強電場の方向が面直方向であるため、遷移双極子の方向が面直方向である 2 層膜ペンタセンのみで光の吸収が起きていたからであると考えられる（図 2(a)、(b)）。

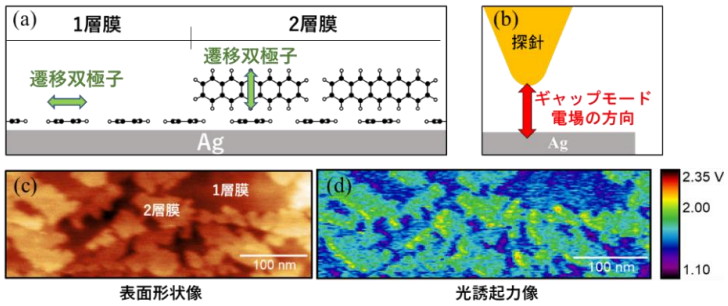

図 2:光誘起力顕微鏡によるペンタセン薄膜の光誘起力イメージング

文　献

［1］J. Yamanishi ,Y. Naitoh, Y. J .Li and Y. Sugawara: Phys. Rev. Appl. 9, 024031 (2018).
[2] J. Yamanishi *et. al*. Nature Communications, 12, 3865 (2021).

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

©公益社団法人 日本表面真空学会