

Wed. Nov 3, 2021

Room E

Low-dimensional Material/Nanostructure/Nanomaterial (LD/NS/NM)

[1Ep01-06] LD/NS/NM

Chair:(Tokyo University of Science), (Tokyo Institute of Technology)

1:30 PM - 3:00 PM Room E (Naoshima)

- [1Ep01] Design of multi-functional single-molecule devices based on molecular orbital theory
*Tatsuhiko Ohto¹, Ryo Yamada¹, Hirokazu Tada¹ (1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University)
1:30 PM - 2:00 PM
- [1Ep03] Effect of carrier gas on single-walled carbon nanotube growth from Co catalyst: in situ XAFS analysis
*Takahiro Maruyama¹, Shusaku Karasawa¹, Daiki Yamamoto¹, Kamal Prasad Sharma¹, Takahiro Maruyama¹, Shigeya Naritsuka¹ (1. Meijo University)
2:00 PM - 2:15 PM
- [1Ep04] Single-walled carbon nanotube growth by alcohol catalytic CVD with Os catalyst
*Takahiro Maruyama¹, Masaya Kobayashi¹, Daiki Yamamoto¹, Kamal Sharma¹, Takahiro Saida¹, Shigeya Naritsuka¹ (1. Meijo University)
2:15 PM - 2:30 PM
- [1Ep05] Near-infrared photoluminescence stability of single-walled carbon nanotubes dispersed with coconut detergent
*Kota Hirayama¹, Masaki Kitamura¹, Ryo Hamano¹, Kazuo Umemura¹ (1. Tokyo University of Science)
2:30 PM - 2:45 PM
- [1Ep06] Thermal conductivity measurement of single-walled carbon nanotubes in the high temperature region
*Masaru Irita¹, Kazuki Yoshino¹, Makoto Horiguchi¹, Kazuma Nagano¹, Shintaro Momose¹, Homma Yoshikazu¹, Yamamoto Takahiro¹ (1. Tokyo university of science)
2:45 PM - 3:00 PM

Thu. Nov 4, 2021

Room E

Low-dimensional Material/Nanostructure/Nanomaterial (LD/NS/NM)

[2Ea03-14] LD/NS/NM

Chair:(Tokyo Institute of Technology), (Waseda University)

9:00 AM - 12:00 PM Room E (Naoshima)

- [2Ea03] Cu doping into TiO₂ nanoparticles via liquid phase deposition and their photocatalytic application
*Mitsuhiro Honda¹, Listitani Popy¹, Yo Ichikawa¹ (1. Nagoya Institute of Technology)
9:00 AM - 9:15 AM
- [2Ea04] Electron irradiation dependence in C₆₀ Pyrrolidine Tris Acid (CPTA)Thin Film
*Mihiro Takeuchi^{1,2}, Hiroshi Suga^{1,2}, Ying-Chiao WANG², Takatsugu Wakahara³, Kazuhito Tsukagoshi^{2,1} (1. Chiba Institute of Technology, 2. WPI-MANA NIMS, 3. Research Center for Functional Materials NIMS)
9:15 AM - 9:30 AM
- [2Ea05] Edge-edge interactions of bilayer zigzag SiC nanoribbons
*Rongyao Sun¹, Jun Nakamura¹ (1. Graduate School of information and Communication Engineering, The University of Electro-Communications)
9:30 AM - 9:45 AM
- [2Ea06] Charge transfer Mechanism in N719/6-AHT/Au by frequency modulated AFM
*Masahiro Nakayama¹, Ming-Chi Cheng^{1,2}, Kentaro Kajimoto¹, Takashi Yamada¹, Hiroshi Ohoyama¹, Takuya Matsumoto¹ (1. Graduate School of Science, Osaka University, 2. National Taiwan University)
9:45 AM - 10:00 AM
- [2Ea07] Elucidation of molecular switch mechanism on Au surface by mixed self-assembled monolayers
*Naoya Mishima¹, Hiroshi Ohyama¹, Takashi Yamada¹, Naoki Ando², Yutaka Ie², Takuya Matsumoto¹ (1. Graduate School of Science, Osaka University, 2. The institute of Scientific and Industrial Research, Osaka university)
10:00 AM - 10:15 AM
- [その他] Break time
10:15 AM - 10:30 AM
- [2Ea09S] Manipulation of nitric oxide molecule by attractive force using scanning probe microscopy
*Runnan Zhang¹, Masahiro Fukuda², Taisuke Ozaki², Yoshiaki Sugimoto¹ (1. Graduate School of Frontier Sciences, University of Tokyo, 2. Institute

for Solid State Physics, The University of Tokyo)

10:30 AM - 10:45 AM

[2Ea10S] High density phase of oxygen layer on
Ag(111) observed by atomic force microscopy

*Mitsuo Kimura¹, Yoshiaki Sugimoto¹ (1. Graduate
School of Frontier Sciences, The University of
Tokyo)

10:45 AM - 11:00 AM

[2Ea11] Theoretical study on transport phenomena in
nanostructures

*satoshi watanabe¹ (1. Graduate School of
Engineering, The University of Tokyo)

11:00 AM - 11:30 AM

[2Ea13S] Understanding binding strength and electric
conductivity of single-molecule junctions

*yuji ishiki¹, tomoaki nishino¹, shintaro fujii¹ (1.
Graduate School of Science and Engineering, Tokyo
Institute of Technology)

11:30 AM - 11:45 AM

[2Ea14S] Molecular dynamic simulations of the
dynamics of the water adsorbed on the
graphene surface

*Yusei Kioka¹, Yuki Maekawa², Kenji Sasaoka³,
Takahiro Yamamoto^{1,3} (1. Graduate School of
Science, Tokyo University of Science, 2. Graduate
School of Engineering, Tokyo University of Science,
3. Water Frontier Research Center, RIST, Tokyo
University of Science)

11:45 AM - 12:00 PM

Low-dimensional Material/Nanostructure/Nanomaterial (LD/NS/NM)

[1Ep01-06] LD/NS/NM

Chair:(Tokyo University of Science), (Tokyo Institute of Technology)

Wed. Nov 3, 2021 1:30 PM - 3:00 PM Room E (Naoshima)

[1Ep01] Design of multi-functional single-molecule devices based on molecular orbital theory

*Tatsuhiko Ohto¹, Ryo Yamada¹, Hirokazu Tada¹ (1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University)

1:30 PM - 2:00 PM

[1Ep03] Effect of carrier gas on single-walled carbon nanotube growth from Co catalyst: in situ XAFS analysis

*Takahiro Maruyama¹, Shusaku Karasawa¹, Daiki Yamamoto¹, Kamal Prasad Sharma¹, Takahiro Maruyama¹, Shigeya Naritsuka¹ (1. Meijo University)

2:00 PM - 2:15 PM

[1Ep04] Single-walled carbon nanotube growth by alcohol catalytic CVD with Os catalyst

*Takahiro Maruyama¹, Masaya Kobayashi¹, Daiki Yamamoto¹, Kamal Sharma¹, Takahiro Saida¹, Shigeya Naritsuka¹ (1. Meijo University)

2:15 PM - 2:30 PM

[1Ep05] Near-infrared photoluminescence stability of single-walled carbon nanotubes dispersed with coconut detergent

*Kota Hirayama¹, Masaki Kitamura¹, Ryo Hamano¹, Kazuo Umemura¹ (1. Tokyo University of Science)

2:30 PM - 2:45 PM

[1Ep06] Thermal conductivity measurement of single-walled carbon nanotubes in the high temperature region

*Masaru Irita¹, Kazuki Yoshino¹, Makoto Horiguchi¹, Kazuma Nagano¹, Shintaro Momose¹, Homma Yoshikazu¹, Yamamoto Takahiro¹ (1. Tokyo university of science)

2:45 PM - 3:00 PM

分子軌道論を活用した多機能単一分子素子の創製

○大戸 達彦^{1*}, 山田 亮¹, 冨田 博一¹¹大阪大学大学院基礎工学研究科

Design of multi-functional single-molecule devices based on molecular orbital theory

○Tatsuhiko Ohto^{1*}, Ryo Yamada¹ and Hirokazu Tada¹¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University

1. はじめに

分子は、人工的に構造を設計し、量産することのできる最小の単位といえる。1つ1つの分子に電子回路としての機能を持たせようとする試みの中で、単一分子ダイオードの創製は、単一分子の電気伝導について理解を深めるための最適の例である。これまでに提案された単一分子ダイオードは、1974年、AviramとRatnerによるもの¹⁾を皮切りに、半導体のダイオード、つまりpn接合を模倣し、ホールと電子をそれぞれ流しやすいドナー部位とアクセプター部位を連結するという設計指針に基づいたものが多かった。

しかし近年、密度汎関数法と非平衡グリーン関数法を組み合わせた第一原理計算と、金属細線を引っ張ることで分子を架橋させるブレイクジャンクション法を用いた単一分子の電流-電圧曲線の測定の進展によって、分子軌道準位を介したトンネル伝導モデルに立脚すれば、ドナー・アクセプターを連結される分子設計によって必ずしも高い整流比が低い電圧で得られるわけではないことが明らかになってきた。

孤立系では離散的なエネルギー準位を持つ分子軌道は、電極の電子状態とのカップリングによって、広がりを持った混成準位を形成する。トンネル伝導においては、対向する二つの電極のフェルミ準位に挟まれたバイアス窓に存在する混成準位の状態密度の大きさに電流が比例する。このようなモデルに立脚すると、分子軌道のエネルギー準位と電極とのカップリングのうちいずれかが電圧によって変化し、電圧の方向によってその変化が異なれば整流が起こることになる。

例えば、図1のようにバイアスのない状態で偏った分子軌道を持っており、電圧に従って電子分布が変化しただけの誘電率があれば、Aviram-Ratnerダイオードのようにドナー部位とアクセプター部位を連結させなくとも整流効果を引き起こすことができる²⁾。

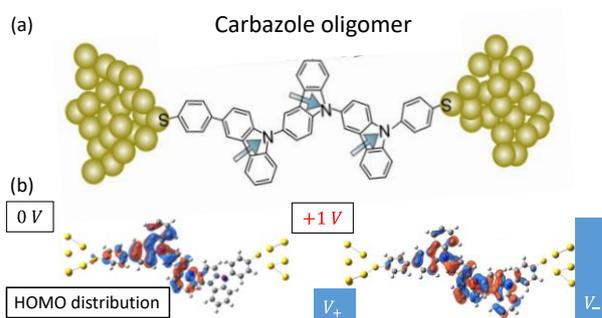


Fig. 1. 電圧によって分子軌道の偏りが変化することで整流作用を発現するカルバゾール単一分子ダイオードの(a)構造式と(b)電圧による分子軌道の変化。

また、分子内で π 共役が分断された分子を用いた場合、電圧によって分子軌道準位を上下させることで整流効果が発現する³⁾。この場合、バイアスのない状態での分子軌道準位が電極のフェルミ準位近傍にあれば、100を超える大きな整流比を生み出すことが可能となる。

いずれのケースも、整流効果と同時に、電圧の増加によって電流が低下する負性微分抵抗(NDR)の発現が、分子軌道論に基づいた理論モデルによって予測される。理論計算に基づく分子合成と単一分子伝導度計測の協奏によって、複数の機能を併せ持つ単一分子素子の創製が加速されると考えられる。

文 献

- 1) A. Aviram and M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974).
- 2) R. Yamada, K. Albrecht, T. Ohto et al., *Nanoscale* **10**, 19818 (2018).
- 3) M. Handayani, H. Tanaka, S. Katayose et al., *Nanoscale* **11**, 22724 (2019).

*E-mail: ohto@molelectronics.jp

Co 触媒からの単層カーボンナノチューブ生成における キャリアガスの影響：その場 XAFS 測定による分析

○丸山 隆浩^{1,2*}, 柄澤 周作¹, 山本大貴¹,
カマル プラサド サラマ², 才田 隆広^{1,2}, 成塚 重弥¹

¹名城大学理工学部, ²名城大学ナノマテリアル研究センター

Effect of carrier gas on single-walled carbon nanotube growth from Co catalyst: in situ XAFS analysis

○Takahiro Maruyama^{1,2*}, Shusaku Karasawa¹, Daiki Yamamoto¹, Kamal Prasad Sharma,
Takahiro Saida^{1,2} and Shigeya Naritsuka¹

¹Department of Applied Chemistry, Meijo University, ²Meijo University Nanomaterial Research Center

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は次世代のエレクトロニクス材料として期待されているが、現在の作製法の主流である化学気相成長 (CVD) 法においても、触媒粒子からの SWCNT 生成過程については未だ不明な点が多く、その場分析の報告も少ない。本研究では、その場 X 線吸収分光 (XAFS) 測定により、Co 触媒からの SWCNT 成長過程を調べ、キャリアガスによる Co 触媒粒子の化学結合状態変化と成長量との関係について考察した。

2. 実験方法

酢酸コバルト四水和物と BN 粉末を混合後、焼成したのち、ペレット成型した。本試料に対しエタノールを用いた SWCNT 成長を行い、成長過程をその場 XAFS 測定により調べた。SWCNT 成長の際、成長温度を 800°C、成長時間を 10 分、エタノール流量を 25 sccm とし、昇温中と SWCNT 成長中のキャリアガスの組み合わせを表 1 に示すように変化させ、比較した。その場 XAFS 測定は、あいちシンクロトロン光センターのビームライン BL5S1 および BL11S2 にて行い、Co K 吸収端の測定を行った。その場 XAFS 測定後の試料を、ラマン分光、TEM、および SEM により評価した。

表 1

	昇温中	成長中
1	Ar (1000 sccm)	Ar
2	Ar (970 sccm)/H ₂ (30 sccm)	Ar/H ₂
3	Ar (1000 sccm)/O ₂ (1 sccm)	Ar

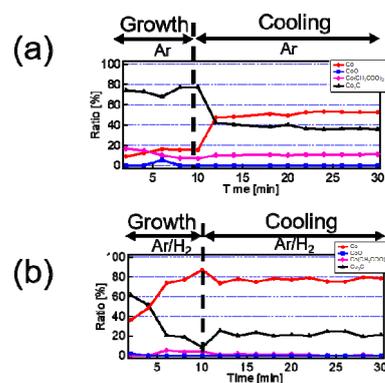


Fig. 1. Composition variation of Co catalysts during SWCNT growth with (a) Ar and (b) Ar/H₂ carrier gases.

3. 結果

Fig. 1 に、Ar および Ar/H₂ をキャリアガスに用いて SWCNT 成長を行った場合の、その場 XAFS スペクトルから算出した Co 触媒粒子の化学状態変化を示す。キャリアガスに Ar を用いた場合は、Co は炭化しているのに対し、Ar/H₂ の場合は、時間とともに金属 Co の成分が増加していることがわかる。ラマン分光測定からは、Ar を用いたほうが SWCNT の成長量が多かった。キャリアガスの成分が SWCNT 成長中の触媒の組成に影響を与え、その結果、SWCNT の成長量が変化したと考えられる。

謝辞

本研究の一部は私立大学研究ブランディング事業“新規ナノ材料の創製による名城大ブランド構築プログラム”、科研費基盤 (B)、および文科省ナノテクノロジープラットフォーム事業(分子・物質合成)の支援を受けて行なった。

*E-mail: takamaru@meijo-u.ac.jp

アルコール CVD 法による Os 触媒からの 単層カーボンナノチューブ

○丸山 隆浩^{1,2*}, 小林 将也¹, 山本大貴¹,
カマル プラサド サラマ², 才田 隆広^{1,2}, 成塚 重弥¹

¹名城大学理工学部, ²名城大学ナノマテリアル研究センター

Single-walled carbon nanotube growth by alcohol catalytic CVD with Os catalyst

○Takahiro Maruyama^{1,2*}, Masaya Kobayashi¹, Daiki Yamamoto¹, Kamal Prasad Sharma,
Takahiro Saida^{1,2} and Shigeya Naritsuka¹

¹Department of Applied Chemistry, Meijo University, ²Meijo University Nanomaterial Research Center

1. はじめに

直径 1 nm 以下の単層カーボンナノチューブ (SWCNT) はエレクトロニクス材料として有用である。我々はこれまで、Ir を触媒に用いることで、直径 1 nm 程度以下の細径の SWCNT が成長することを報告してきた[1, 2]。本研究では、Os を触媒に用いることで細径の SWCNT が垂直配向して成長することを見出したので報告する。

2. 実験方法

オスミウムコーターを用いて、粒径 1~2 nm の Os 粒子を SiO₂/Si 基板上に堆積させた。本基板を用いて、エタノールを原料にした CVD 法により SWCNT 成長を行った。作製した試料を、ラマン分光測定、SEM および TEM 観察により評価した。

3. 結果

図 1 (a) に 800°C、エタノール圧力 200 Pa 下で成長を行った試料の SEM 像を示す。TEM 観察結果も考慮すると、長さ 70 nm 程度の垂直配向した SWCNT が成長していることがわかった。生成した SWCNT に対して、4 つの励起波長を用いてラマン分光測定を行った結果を図 1 (b) に示す。SWCNT の Radial Breathing mode (RBM) ピークは共鳴条件を満たすとき、ピーク強度が増大するため、励起波長によるスペクトル形状が異なるが、いずれのスペクトルにおいても RBM ピークが観測された。また、G バンドピークも G⁺ と G⁻ ピークの分裂がみられたことから、SWCNT が成長していることが確認された。さらに、RBM ピークの波数から

SWCNT の直径を見積もったところ、SWCNT の大部分が直径 ~1 nm 以下であることがわかった。以上から、Ir と同様、Os も細径 SWCNT を高効率で生成させることができる触媒として働くことがわかった。

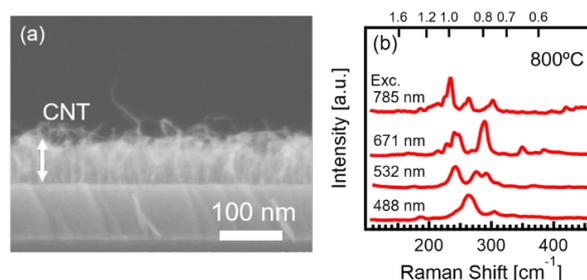


Fig. 1 (a) Cross-sectional FESEM image and (b) Raman spectra of SWCNT s grown from Os catalyst.

謝辞

本研究の一部は私立大学研究ブランディング事業“新規ナノ材料の創製による名城大ブランド構築プログラム”，科研費基盤研究 (B)，および文科省ナノテクノロジープラットフォーム事業 (分子・物質合成) の支援を受けて行なった。

文 献

- 1) T. Maruyama et al. Carbon 96 (2016) 6.
- 2) T. Maruyama et al. Appl. Surf. Sci. 509 (2020) 145340.

*E-mail: takamaru@meijo-u.ac.jp

ココナツ洗剤で分散した単層カーボンナノチューブの近赤外フォトルミネッセンス安定性

○平山 航太^{1*}, 北村 優樹¹, 濱野 凌¹, 梅村 和夫¹

¹東京理科大学

Near-infrared photoluminescence stability of single-walled carbon nanotubes dispersed with coconut detergent

○Kota Hirayama^{1*}, Masaki Kitamura¹, Ryo Hamano¹ and Kazuo Umemura¹

¹ Tokyo University of Science,

単層カーボンナノチューブ (SWNT) の水分散技術は特にバイオ応用において重要である。SWNT が単分散している場合は近赤外領域に特徴的な光学スペクトルが現れるが、一般に SWNT は水に不溶性であり水中でバンドルを形成してしまう。このため、SWNT の単分散水溶液を作製するために、SWNT 表面を水溶性のドデシル硫酸ナトリウム (SDS) などの合成界面活性剤や DNA などで被覆して可溶化する方法が多く提案されている。最近、我々は東南アジア由来の植物を原料とする天然洗剤を用いて環境に配慮した SWNT および多層カーボンナノチューブ (MWNT) の可溶化を報告したが、フォトルミネッセンス (PL) 測定による分散液の光学物性評価は行わなかった。1)

本研究ではリン酸緩衝液 20mM (pH7.0) を用い、HiPco SWNT 0.5mg/mL に対して SDS を最終濃度が 1.0%、またはココナツ洗剤に含まれる界面活性剤 (アルキルエーテル硫酸エステルナトリウム、アルキルベタイン) 濃度が 1.0% になるよう、それぞれ加えた。プローブ型超音波器で出力 120W、振幅 60%、周波数 25kHz またはバス型超音波器で出力 100W、周波数 45kHz で 90 分間の超音波処理をした後に 15000rpm、8°C、180 分間で遠心処理し、遠心後の上澄み 70% 分を SWNT 分散液とした。次に SWNT 分散液を、リン酸緩衝液または 1.0% 界面活性剤を含むリン酸緩衝液で吸光度が 0.1 になるよう希釈し高速近赤外 PL 測定装置で SWNT の発光スペクトルを測定した。

その結果、いずれの SWNT 分散液にも単分散状態の SWNT が含まれることが判明し、特に (9, 4), (7, 6) のキラリティをもつ SWNT の PL ピークが顕著であった。

図 1 に SWNT を SDS でプローブ型超音波分散 (①)、SDS でバス型超音波分散 (②)、ココナツ洗剤でプロ

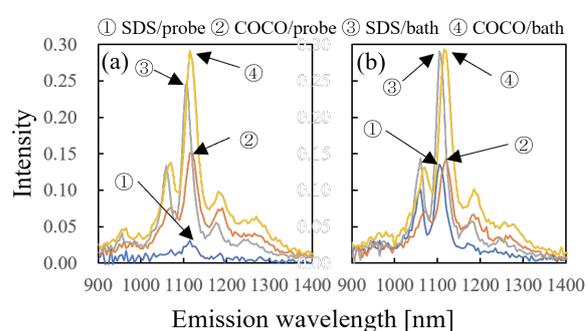


Fig. 1. (a)リン酸緩衝液、(b)1.0%界面活性剤を含むリン酸緩衝液で希釈した場合の励起波長 725 nm における PL スペクトル

ブ型超音波分散 (③)、ココナツ洗剤でバス型超音波分散 (④) した場合の PL スペクトル (励起波長) を示した。SDS またはココナツ洗剤を含むリン酸緩衝液で希釈した場合が図 1(a)、界面活性剤を含まないリン酸緩衝液で希釈した場合が図 1(b) である。(a)②と(b)②、(a)④と(b)④を比較すると PL 強度に大きな違いはなかったが、(a)①と(b)①、(a)③と(b)③を比較すると (a)①と(a)③の場合で PL ピークが小さかった。この結果は、SDS よりココナツ洗剤で分散した SWNT の PL ピークが安定していることを示唆している。またバス型超音波器を用いて作製した分散液の SWNT 濃度は、SDS・ココナツ洗剤ともにプローブ型を用いた場合より薄いですが、単分散比率はむしろバス型のほうが高いことも PL 測定より明らかになった。

文 献

- 1) K. Umemura, R. Hamano, H. Komatsu, T. Ikuno, and E. Siswoyo, *Molecules* 26, 2908 (2021).

*E-mail: mgtiffq0719@gmail.com

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

単層カーボンナノチューブの高温領域における熱伝導率測定

○入田 賢*, 吉野 数基, 堀口 真, 長野 和真, 百瀬 慎太郎, 本間 芳和, 山本 貴博

東京理科大学 理学部 物理学科

Thermal conductivity measurement of single-walled carbon nanotubes in the high temperature region

○Masaru Irita*, Kazuki Yoshino, Makoto Horiguchi, Kazuma Nagano, Shintaro Momose, Yoshikazu Homma, Takahiro Yamamoto

Tokyo University of Science

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は将来の配線材料として精力的に研究され, その熱伝導特性についても沢山の理論研究報告がある¹⁾. しかし, ナノスケールでの熱伝導を計測することは極めて難しく, また, 構造の明らかな単一SWCNTの熱伝導特性の報告は少ない. 単一SWCNTの熱伝導特性を計測することが, 熱ナノテクノロジーの進展に必要である. 室温で銅配線の熱伝導率 400 W/m·K であるのに対して, 単一SWCNTの熱伝導率 6600 W/m·K の値²⁾が予測されている. SWCNTの熱流は, 電子ではなく, フォノンによる寄与が支配的である³⁾. また, SWCNTの熱伝導率は, 試料の長さ L と温度 T に依存している. SWCNTのフォノン平均自由行程 Λ は, 低温(数 10 K)で数百 μm , 室温で数 μm であり, $L \ll \Lambda$ を満たす際に弾道的フォノン熱伝導を示す. 一方, $L \geq \Lambda$ の領域では, 準弾道的フォノン熱伝導から L が長くなると共に拡散的熱伝導に移り変わっていく. 拡散的熱伝導では, 一定の熱伝導率に収束するとの理論がある⁴⁾. 本研究では, 拡散的熱伝導 ($L \approx 10 \mu\text{m}$, $T \geq \text{室温}$) 領域における単一SWCNTの熱伝導率の計測に挑む.

本研究では, リソグラフィ技術により作製したピラー基板に, 化学気相堆積法で直接合成した単一架橋SWCNTについて, 熱伝導率を計測した. 計測には, 光ルミネッセンス(PL)イメージング分光法を用い, SWCNTの温度分布を計測し, 1次元熱伝導方程式を解くことで熱伝導率を調べた⁵⁾. 図1(a)挿入図に, ピラーに架橋したSWCNT試料の温度分布を示す. ここでは, ピラーに架橋したSWCNT全体にレーザーを照射加熱することで, SWCNTの温度分布を計測した. 観察した温度分布では, ピラーの中央部分が 800 K で最も加熱されており, SWCNTが接触しているピラーから熱が逃げていることが観察できている. そして, 計測した温度分布より, SWCNTの熱伝導率の温度変化を得た. ピラー間隔

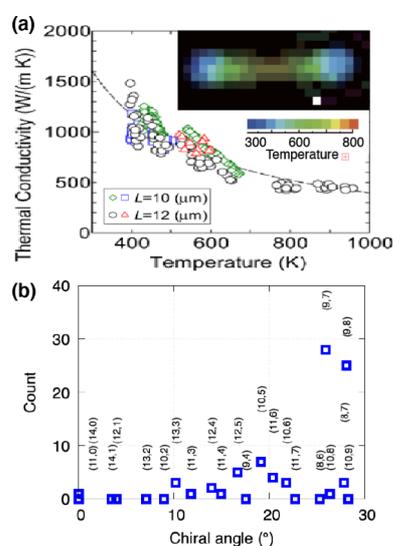


Fig. 1. ピラーに架橋した(9,8) SWCNTの(a) PLイメージングによる温度分布と熱伝導率計測結果⁵⁾. (b)ピラー間隔 10 μm における SWCNT カイラリティーの合成割合⁶⁾.

10 μm に合成できる SWCNT の割合は, 図 1 (b) に示す様にニアアームチェアSWCNT が支配的であり, (9,7), (9,8) SWCNT が合成されやすい⁶⁾. 熱伝導率を計測達成できたのは(9,8) SWCNTのみである. 本研究では他のカイラリティーについて計測を試み, その傾向を明らかにすることを目指す.

本研究は, JST, CREST, JPMJCR18I5 の支援を受けたものである.

文 献

- 1) T Yamamoto et al., Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal Japan Inst. Met. 73, 583 (2009).
- 2) S. Berber et al., Phys. Rev. Lett., 84, 20, 4613, (2000).
- 3) J. Hone et al., Phys. Rev. B, 59, 4, R2514, (1999).
- 4) N. Mingo et al., Nano Lett., 5, 7, 1221, (2005).
- 5) K. Yoshino et al., ACS Omega, 3, 4, 4352, (2018).
- 6) M. Irita et al., Nanomaterials, 11, 9, (2021).

E-mail: irita@rs.tus.ac.jp

Low-dimensional Material/Nanostructure/Nanomaterial (LD/NS/NM)

[2Ea03-14] LD/NS/NM

Chair:(Tokyo Institute of Technology), (Waseda University)

Thu. Nov 4, 2021 9:00 AM - 12:00 PM Room E (Naoshima)

[2Ea03] Cu doping into TiO₂ nanoparticles via liquid phase deposition and their photocatalytic application

*Mitsuhiro Honda¹, Listitani Popy¹, Yo Ichikawa¹ (1. Nagoya Institute of Technology)

9:00 AM - 9:15 AM

[2Ea04] Electron irradiation dependence in C₆₀ Pyrrolidine Tris Acid (CPTA)Thin Film

*Mihiro Takeuchi^{1,2}, Hiroshi Suga^{1,2}, Ying-Chiao WANG², Takatsugu Wakahara³, Kazuhito Tsukagoshi^{2,1} (1. Chiba Institute of Technology, 2. WPI-MANA NIMS, 3. Research Center for Functional Materials NIMS)

9:15 AM - 9:30 AM

[2Ea05] Edge-edge interactions of bilayer zigzag SiC nanoribbons

*Rongyao Sun¹, Jun Nakamura¹ (1. Graduate School of information and Communication Engineering, The University of Electro-Communications)

9:30 AM - 9:45 AM

[2Ea06] Charge transfer Mechanism in N719/6-AHT/Au by frequency modulated AFM

*Masahiro Nakayama¹, Ming-Chi Cheng^{1,2}, Kentaro Kajimoto¹, Takashi Yamada¹, Hiroshi Ohoyama¹, Takuya Matsumoto¹ (1. Graduate School of Science, Osaka University, 2. National Taiwan University)

9:45 AM - 10:00 AM

[2Ea07] Elucidation of molecular switch mechanism on Au surface by mixed self-assembled monolayers

*Naoya Mishima¹, Hiroshi Ohyama¹, Takashi Yamada¹, Naoki Ando², Yutaka Ie², Takuya Matsumoto¹ (1. Graduate School of Science, Osaka University, 2. The institute of Scientific and Industrial Research, Osaka university)

10:00 AM - 10:15 AM

[その他] Break time

10:15 AM - 10:30 AM

[2Ea09S] Manipulation of nitric oxide molecule by attractive force using scanning probe microscopy

*Runnan Zhang¹, Masahiro Fukuda², Taisuke Ozaki², Yoshiaki Sugimoto¹ (1. Graduate School of Frontier Sciences, University of Tokyo, 2. Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo)

10:30 AM - 10:45 AM

[2Ea10S] High density phase of oxygen layer on Ag(111) observed by atomic force microscopy

*Mitsuo Kimura¹, Yoshiaki Sugimoto¹ (1. Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo)

10:45 AM - 11:00 AM

- [2Ea11] Theoretical study on transport phenomena in nanostructures
*satoshi watanabe¹ (1. Graduate School of Engineering, The University of Tokyo)
11:00 AM - 11:30 AM
- [2Ea13S] Understanding binding strength and electric conductivity of single-molecule junctions
*yuji ishiki¹, tomoaki nishino¹, shintaro fujii¹ (1. Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology)
11:30 AM - 11:45 AM
- [2Ea14S] Molecular dynamic simulations of the dynamics of the water adsorbed on the graphene surface
*Yusei Kioka¹, Yuki Maekawa², Kenji Sasaoka³, Takahiro Yamamoto^{1,3} (1. Graduate School of Science, Tokyo University of Science, 2. Graduate School of Engineering, Tokyo University of Science, 3. Water Frontier Research Center, RIST, Tokyo University of Science)
11:45 AM - 12:00 PM

銅添加酸化チタンナノ粒子の低温合成及び光触媒応用

○本田 光裕¹, Popy Listani¹, 市川 洋¹¹名古屋工業大学 物理工学専攻Cu doping into TiO₂ nanoparticles via liquid phase deposition and their photocatalytic application○Mitsuhiro Honda¹, Popy Listani¹, Yo Ichikawa¹ Nagoya Institute of Technology

1. 緒言

酸化チタン(TiO₂)光触媒は、紫外光吸収により空気や水の浄化・脱臭・抗菌や殺菌効果を示す固体材料である。^{1,2)}これらの効果は、光吸収により生じる励起電子と正孔に起因する。光触媒が吸収できる光子数を増加させる、または励起電子・正孔のエネルギー失活を低減することができれば、光触媒効果の高効率化に繋がる他、日中の屋外から屋内というような応用範囲の拡大が見込まれる。³⁾本研究では、低エネルギーかつ環境負荷が少ないプロセスである液相析出法⁴⁾により、銅添加酸化チタンナノ粒子を形成し、その可視光応答性と光触媒活性を検討した。

2. 実験

チタン酸フッ化アンモニウム(0.1 M)とホウ酸(0.3 M)水溶液をそれぞれ125mlずつ混合し、硝酸銅を加え攪拌した。硝酸銅の濃度は0.1~10 mMまで変化した。石英基板を表面が下向きとなるように溶液中に固定し、恒温器を用いて70℃で3時間、合成反応を進行させた。基板は取り出した後、水中で超音波洗浄を行った。また、粒子の分散液に対しては遠心分離と水中での超音波を繰り返して洗浄を行った後、60℃で乾燥させ粉体を得た。得られた材料の構造や組成を、走査型電子顕微鏡、ラマン分光法、紫外可視光吸収分光法、光電子分光法によって観察した。また、メチレンブルーの退色により光触媒活性を評価した。

3. 結果

図1は、得られた粉体をシリコン基板上に分散させた試料の走査型電子顕微鏡像である。得られた粉体は、サイズが1ミクロン程度の粒子であり、その表面には数十ナノメートルの突起がある『ヤマモモ』のような

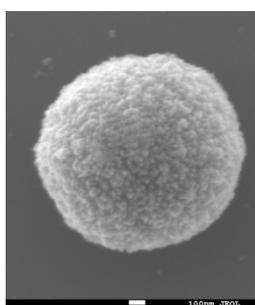


Fig. 1 SEM image of Cu-doped TiO₂ nanoparticle (scale bar: 100 nm)

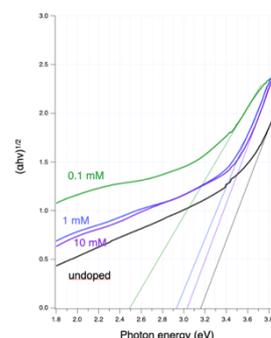


Fig. 2 Tauc plots of undoped and Cu-doped TiO₂ nanoparticles

構造(waxberry-like structure)であることが分かった。硝酸銅の濃度を変化させても特に目立った形状やサイズの変化は見られなかった。また、ラマン分光法により、得られた酸化チタンは、銅の添加の有無に関わらず、一般的に高い光触媒活性を示すアナターゼ型であることも分かった。図2は紫外可視光吸収スペクトルから得たTauc plotである。銅の添加により吸収端が低エネルギー側へシフトすることが分かった。また、銅の添加濃度によって吸収端が、2.25 eV(約550 nm)の可視領域にシフトすることも分かった。銅の添加濃度と吸収端及び光触媒活性との関連性については、講演にて詳しく述べる。

なお、本研究は、2021年度 公益財団法人日比科学技術振興財団の助成金により研究が遂行されたものです。この場を借りて深く御礼申し上げます。

文 献

- 1) K. Hashimoto et al., Jpn. J. Appl. Phys., 44, 8269 (2005)
- 2) A. Linsebigler et al., Chem. Rev., 95, 735 (1995)
- 3) A. M. Alotaibi et al., ACS Appl. Matter. Interfaces, 12, 15348 (2020)
- 4) 出来成人、水畑穰、日本結晶成長学会誌、Vol. 33, No.3. (2006)

*E-mail:honda.mitsuhiro@nitech.ac.jp

フラーレン誘導体を用いた電子線照射領域依存性

○竹内美洋^{1,2}, 菅洋志^{1,2*}, 王映樵², 若原孝次³, 塚越一仁^{2,1}

¹千葉工業大学, ²物材機構 ナノアーキテクトニクス拠点, ³物材機構 機能性材料研究拠点

Electron irradiation dependence in C₆₀ Pyrrolidine Tris Acid (CPTA) Thin Film

○Mihiro Takeuchi^{1,2}, Hiroshi Suga^{1,2*}, Ying-Chiao WANG²,
Takatsugu Wakahara³, and Kazuhito Tsukagoshi^{2,1}

¹Chiba-Tech, ²WPI-MANA NIMS, ³Research Center for Functional Materials NIMS,

1. 背景

近年, 走査型トンネル顕微鏡を使用した電圧印加実験において, フラーレン同士の重合・解重を制御した抵抗スイッチ効果が報告されており, 記憶素子などへの応用も示唆されている.¹ 我々は, 自己組織化 C₆₀ ナノワイヤ (以下, C₆₀NW) を用いてソース・ドレイン電極を備えた二端子素子を作製し, この素子の安定した抵抗スイッチ効果を確認した.² しかし, 自己組織化によって形成される C₆₀NW は, 形状制御が難しく, 微細化 (集積化) に適さない. そこで今回, C₆₀ ピロリジントリス酸 (以下, CPTA) 薄膜と電子線リソグラフィを用いることで素子構造を設計できる平面型 2 端子構造を作製し, その電子線照射領域依存性の電気特性評価を行った.

1. 実験方法

Figure 1 に試料概略図を示す. 厚さ 250 nm の SiO₂ 層を備えた Si 基板上に原子層堆積装置 (以下, ALD) を用いて AlO_x を 2 nm 堆積させ, その上に Au-Pd (8:2) を 15 nm を蒸着し, ギャップ幅 200nm の電極を作製した. さらに ALD を用いて, Au-Pd 電極を覆うように InO_x を 1 nm 堆積させた. チップ全面に厚さ 20~30 nm の CPTA 膜をスピコート法で成膜した. InO_x の酸素欠損に CPTA が結合し, 基板との密着性が向上したことで, 密な膜が形成されたと考えられる.³ その後, フラーレンの重合化を促すために, 電極間を架橋するように電子線を照射した (Fig. 1 の赤矢印部). 素子の電流-電圧 (*I*-*V* 特性) 並びに抵抗スイッチング特性は, 真空圧力 1.0×10⁻² Pa 以下で評価した.

2. 結果

Figure 2 に作製素子の電子線照射領域依存性を示す. CPTA 膜を用いた素子において, 電極間に照射した電

子線の照射長さ, 幅により流れる電流量の変化が確認された. 講演では, 電子線照射依存性に対するスイッチング特性について議論する.

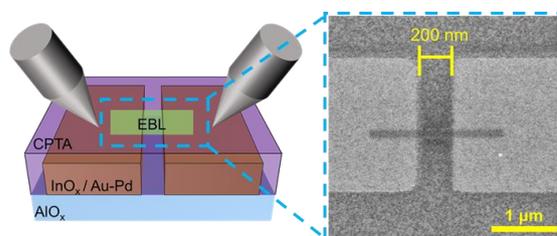


Fig. 1 作製試料概略図

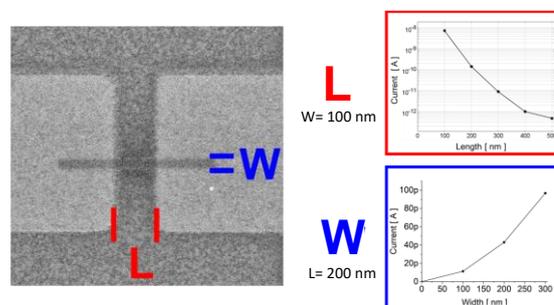


Fig. 2 電子線照射領域依存性

文 献

- 1) M. Nakaya *et al.* : *Adv. Mater.* **22**, 1622 (2010).
- 2) Y. Umeta *et al.* : *ACS Applied Nano Materials.* **4**, 820 (2021).
- 3) S.-K.Huang *et al.* : *J.Mater.Chem.A.* **8**,23607 (2020).

*E-mail: hiroshi.suga@it-chiba.ac.jp

Edge-edge interactions of bilayer zigzag SiC nanoribbons

○Rongyao Sun, Jun Nakamura*

The University of Electro-Communications (UEC Tokyo), Tokyo, Japan

1. Introduction

Graphene nanoribbons (GNRs) have been studied intensively because its extraordinary electronic properties can be modified by the geometrical structure. As one kind of GNRs, zigzag graphene nanoribbons (ZGNRs) are confirmed to have peculiar localized state near the zigzag edge, the so-called edge state with spin polarization, consisting of non-bonding p_z orbitals [1]. Considering the van der Waals (vdW) interaction, recent study has indicated that the AA-stacked bilayer ZGNRs exhibit nonmagnetic ground state because the spin polarized unbounding p_z orbitals form the pseudo-chemical bonds [2]. Although SiC-based nanoribbons have the similar structure with GNRs, the electronic states are quite different: it has been reported that monolayer zigzag SiC nanoribbon (ZSiCNR) exhibits a half-metallic state because the edges are terminated by two different atoms [3]. In this study, we explore the stacking effects of ZSiCNRs and discuss differences from bilayer GNRs.

2. Calculation

First-principles calculations based on the density functional theory were used to evaluate the electronic structure and structural stability of bilayer ZSiCNR. In order to evaluate the stabilization of this bilayer structure, the stacking energy is defined as the following formula:

$$E_{\text{stack}} = \frac{E_{\text{mono}} - (2 \times E_{\text{bi}})}{n_{\text{C}} + n_{\text{Si}}}$$

where E_{mono} and E_{bi} represent the total energies of monolayer and bilayer SiCNRs, n_{C} and n_{Si} are the number of C and Si atoms in a unit cell, respectively.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the optimized structure of (a) homo-AA and (b) hetero-AA stacked bilayer ZSiCNRs. For the homo-AA stacked ZSiCNR, the layer distance at the Si-Si edge and C-C edge is 2.75 Å and 3.41 Å, respectively.

There is a distinct bond angle at the Si-Si edge while the structure remains almost flat at the C-C edge, which suggests the Si-Si edge forms the sp^3 bond and the C-C edge forms the pseudo-chemical bond as in the case of GNR. The stacking energy of the homo-AA stacked ZSiCNR is 53.5 meV/atom which is twice as large as that of the homo-AA stacked bilayer SiC sheet (23.3 meV/atom) showing that edge-edge interactions play an important role in the stabilization of this bilayer ZSiCNR. On the other hand, for the hetero-AA stacked one, the edge distance is only 1.93 Å, showing that the edge Si and C atoms have very strong interactions. Indeed, the stacking energy of this bilayer ZSiCNR is 177.7 meV/atom, much larger than the homo-AA stacked one. Such a short edge distance and a large stacking energy indicate that both Si-C edges form the sp^3 bonds.

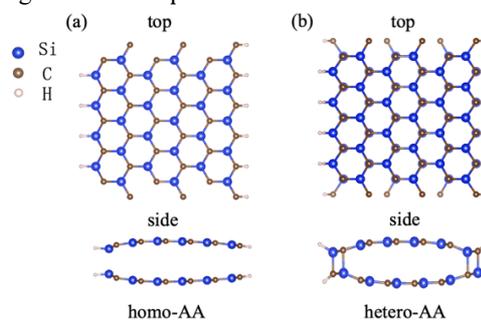


Fig. 1. Optimized structures of (a) homo- and (b) hetero-AA stacked bilayer SiCNRs

4. Conclusion

The hetero-AA stacked SiCNR is much more stable than the homo-AA stacked one ($\Delta E_{\text{stack}} = 124$ meV/atom). Such a large stacking energy difference is mainly attributed to the formation of covalent sp^3 bonds at the Si-C edges. The electronic properties are strongly dependent on the stacking patterns: the homo-AA stacked ZSiCNR is a metal, whereas the hetero-AA stacked one becomes semiconducting.

References

- [1] M. Fujita, et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1920 (1996)
- [2] T. Asano, J. Nakamura., *ACS omega*, **4**, 22035 (2019)
- [3] L. Sun, et al. *J. Chem. Phys.* **129**, 174114 (2008)

*E-mail: junj@ee.uec.ac.jp

周波数変調 AFM による N719/6-AHT/Au の電荷移動機構の考察

○中山 優弘^{1*}, 鄭名期^{1,2}, 梶本 健太郎¹, 山田 剛司¹, 大山 浩¹, 松本 卓也¹

¹大阪大学大学院理学研究科, ²国立台湾大学

Charge Transfer Mechanism in N719/6-AHT/Au by Frequency Modulated AFM

○Masahiro Nakayama^{1*}, Ming-Chi Cheng^{1,2}, Kentaro Kajimoto¹, Takashi Yamada¹, Hiroshi Ohoyama¹, and Takuya Matsumoto¹

¹Osaka University, ²National Taiwan University

1. はじめに

Ru 錯体分子 N719 は、色素増感太陽電池に用いられる材料として知られている。分子エレクトロニクス分野における電荷移動過程を伴う分子として興味もたれる。これまで我々は、金電極に自己組織化単分子膜 (SAM) と N719 を修飾させ、金微粒子で架橋させることで共鳴トンネリングによって電流-電圧特性に非線形性を見出してきた¹⁾。しかし、共鳴トンネリング機構の詳細については解明されていない。そのためトンネル障壁である SAM を介した N719 と Au との間の電荷移動について詳細なメカニズムの解明を目的とした実験を行った。

2. 実験

試料作製について、真空蒸着法によりマイカ表面に蒸着した Au(111) 基板を塩酸酸性の 6-アミノ-1-ヘキサチオール(6-AHT)のエタノール溶液(1 mM)に1日浸漬した。さらに N719 のエタノール溶液(1 mM)に1日浸漬させ測定試料とした(Fig. 1)。また 10 mM の 6-AHT 溶液を用いて上記と同様に試料作製を行い、6-AHT の配向が異なる試料を用意した。これらの試料を周波数変調モード原子間力顕微鏡(FM-AFM)により観測した。

3. 結果と考察

FM-AFM を用いてバイアス電圧を掃引し周波数シフト測定を行った。6-AHT のみの試料では電圧に対する周波数変化は2次曲線でフィットでき、過去の報告を再現した²⁾。また、6-AHT の濃度を 10 mM として試料を作製したものは N719 存在下でも 2 次曲線でフィットできた(Fig. 2a)。一方、Au 基板上に 1 mM で作製された 6-AHT 上の N719 では±6 V からカオス振動が観測された(Fig. 2b)。N719/6-AHT/Au において周

波数シフトに違いが生じた要因として、N719 への電荷の注入と散逸が関わっている可能性が考えられる。また 6-AHT の濃度の違いで N719/6-AHT/Au においてカオス振動の有無が現れた要因として、濃度によって 6-AHT の配向が異なることが考えられる。過去の報告では³⁾SAM の濃度 1 mM では分子長軸が基板に対して平行に近い配置を取り、10 mM では分子が立つことが知られている。今回、SAM 調整時の溶液濃度によって N719 と金基板の実効距離が異なり、この影響が周波数シフトの違いに現れたと考えられる。本講演ではこれらの要因について議論を行う。

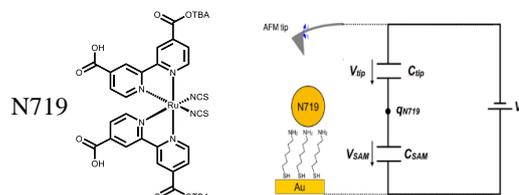


Fig. 1. FM-AFM による測定概略図

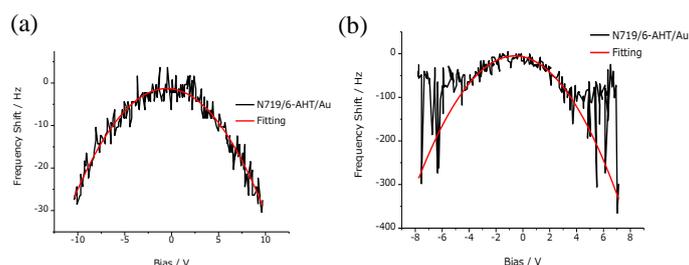


Fig. 2. (a) 10 mM (b) 1 mM で作製した SAM 上の N719 の周波数シフト

文 献

- 1) Y. Otsuka *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 24331-24338 (2019).
- 2) R. Stomp *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 056802 (2005).
- 3) M. Shibuta *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 22945-22953 (2015).

*E-mail: nakayamam21@chem.sci.osaka-u.ac.jp

混合自己組織化膜による分子スイッチ機構の解明

○三島 直也^{1*}, 大山 浩¹, 山田 剛司¹, 安藤 直紀², 家 裕隆² 松本 卓也¹¹大阪大学大学院理学研究科, ²産業総合科学研究所

Elucidation of molecular switch mechanism by mixed self-assembled monolayers

○Naoya Mishima^{1*}, Hiroshi Ohyama¹, Takashi Yamada¹, Naoki Ando², Yutaka Ie², Takuya Matsumoto¹¹Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University,²The institute of Scientific and Industrial Research, Osaka university

1. はじめに

有機エレクトロニクスの分野では、単一種の分子で構成された自己組織化膜(SAM)に関する研究が多く報告されてきた。しかし最近では複数成分から構成される分子膜の中で電荷がどのように移動するかが注目されている⁽¹⁾。本研究では、多成分からなる分子膜でのスイッチ機構⁽²⁾⁽³⁾に着目した。分子スイッチとは、光や電場などの外部刺激に対応して、物性値が可逆に変化する。応答する分子は、広義の分子スイッチとみなすことができる。これらでは、分子が二つの状態間を行き来することで、ON/OFF 現象を引き起こす。本研究ではアルキル鎖に電子吸引基をもつ分子に着目し、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて電流-電圧(I-V)測定を行った。さらに、ケルビンプローブフォース顕微鏡(KPFM)を用いて Contact Potential Difference(CPD)測定により金表面上に吸着させた混合 SAM 膜の表面電位を評価した。

2. 実験

真空蒸着法によりマイカ表面に蒸着した Au 基板を使用した。1-オクタチオール(1-OT)(Fig.1(右)), 6-アミノヘキサチオール(6-AHT)(Fig.1(左))をエタノールに溶解させ調整した。Poly Au を基板(a)、1-OT のみをエタノール溶液(1 mM)に吸着させた基板(b)、1-OT と 6-AHT の混合 SAM をエタノール溶液(1 mM)に 1 日浸漬させた基板(c)を作製した。

3. 結果・考察

I-V 測定の結果より、基板(b)(c)はオーミックに電流が流れた。このことから、金基板に均一に SAM が吸着していると考えられる。また、AFM 像より基板にピット(黒い斑点)が確認できたことから、SAM が十分量吸着していることを確認した⁽³⁾。表面形状像より

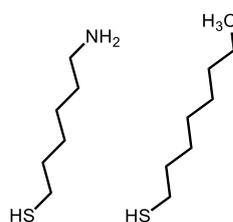


Fig.1. 1-OT(左), 6-AHT(右)

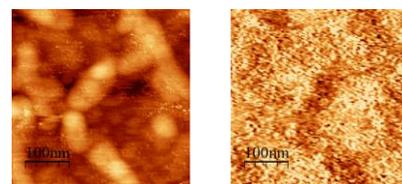


Fig.2. (c) 6-AHT+1-OT / Au の表面形状像(左)と CPD 像(右)

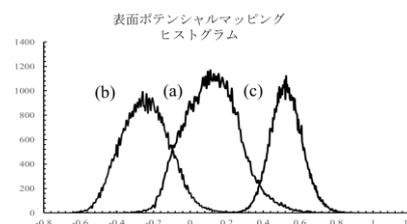


Fig.3 (a) poly Au (b) 1-OT / poly Au (c) 6-AHT+1-OT / Au の表面ポテンシャルマッピングヒストグラム

(Fig.2(左)), Au に吸着した SAM 分子が同じ分子同士で凝集していると考えられる。また、CPD 測定を行い(Fig.2(右)), 電荷マッピングヒストグラムを作製したところ(Fig.3)、基板(b)と基板(c)で基板(a)に対して電位が逆シフトした。このような電荷マッピングの違いは、目的分子の双極子モーメントを反映しているものだと考えられる。また、表面構造の違いによる I-V 特性よりスイッチ機構を解明できることが期待される。本講演では Au(111)に吸着した混合 SAM の電流値変化を中心に分子スイッチについて考察を行う。

文 献

- (1) G.D.Kong *et al.*, *Advanced Electron Materials*, 6 (2020) 1901157
- (2) A.A.YU *et al.*, *Journal of Experimental Nanoscience*, 1(2006) 63-73.
- (3) Y. M. Kim *et al.*, *Applied Microscopy*, 51 (2021) 7.

*E-mail: mishiman21@chem.sci.osaka-u.ac.jp

10:15 AM - 10:30 AM (Thu. Nov 4, 2021 9:00 AM - 12:00 PM Room E)

[その他] Break time

Manipulation of nitric oxide molecule by attractive force using scanning probe microscopy

○Runnan Zhang^{1*}, Masahiro Fukuda², Taisuke Ozaki², and Yoshiaki Sugimoto¹

¹The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa-city, Chiba 277-0882, Japan

²Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

1. Introduction

Two states of upright and flat-lying NO were found on Cu(110), and the repulsive force between the NO-tip and the surface NO were successfully used to switch upright NO to flat-lying NO [1]. However, due to the large mutual attraction between flat-lying NO and substrate, it is difficult to use the attractive force to switch it to upright NO. So in order to reduce the interaction between NO and substrate, we used copper nitride (Cu_2N) as the new substrate and used the direct attractive force between the metal tip and NO and successfully switched bent NO to upright NO.

2. Sample and method

Nitrogen atoms insert into the outermost surface of Cu(001), resulting in a surface reconstruction, which form the copper nitride (Cu_2N). The adsorption and insertion of nitrogen atoms will also cause the outermost Cu layer to expand by 2-3%, which results in the accumulation of tension in plane [2]. Therefore, line defects are formed approximately every 6-7 nm to release these stresses, and the defects with the smallest width are called monoatomic lines. On the monoatomic line, NO in upright and bent states was also found. Similarly, switching NO was also studied. We found that the attractive force or repulsive force can be selected by modifying the tip. Metal tip provides the attractive force to switch bent NO to upright NO, and the NO-decorated tip gives a possibility to switch upright NO to bent NO.

3. Manipulation

In Fig. 1(a), there are two upright NOs and one bent NO on the monoatomic line in the STM image. In Fig. 1(b), the upright NO looks dark in the AFM image, which represents the attractive force between the metal tip and NO. When tip scanning on the bent NO, the attractive force between the tip and the NO molecule switched the bent NO to upright NO. There is no difference between the upright NO after switching and the original upright NO under AFM and STM scanning. Fig. 1(d) and (g) show the height profiles on the lobes at the green dash line in (a) and (c) respectively. Fig. 1(e) and (f) magnified AFM and STM image of the black frame in (b) and the switching point is indicated by the arrows.

In Fig. 2, the tip-surface distance sweep is used to switch bent NO to upright by attractive force contributed by metal tip. Tip approached on the blue spot in Fig. 2 (a), and the force and potential curves could be converted by the measured frequency shift, as shown in

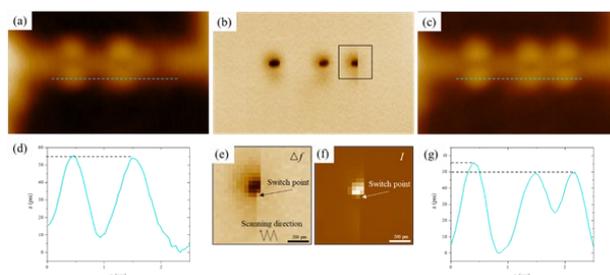


Fig. 1. (a) STM image before switching. (b) AFM image during switching. (c) STM image after switching. (d) and (g) Height profiles on the lobes at the green dash line in (a) and (c) respectively. (e) and (f) the magnified AFM and STM image of the black frame in (b).

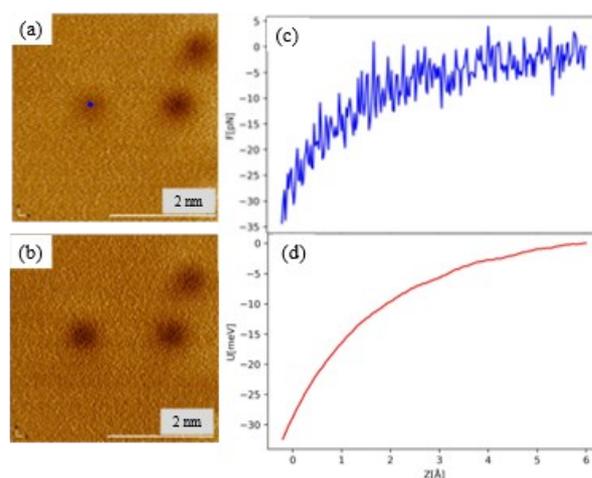


Fig. 2. AFM images (a) before switching and (b) after switching. (c) and (d) Force curve and potential curve on the blue spot in (a).

Fig. 2(c) and (d). The bent NO is switched to the upright NO when the attractive force rises up to 35 pN and the energy provided to 32 meV. Fig. 2(b) shows the AFM image after switching.

References

- 1) A. Shiotari, T. Odani, and Y. Sugimoto, *Phys Rev Lett* **121**, 116101 (2018).
- 2) M. Yamada, S.-y. Ohno, Y. Iwasaki, K. Yagyu, K. Nakatsuji, and F. Komori, *Surface Science* **604**, 1961 (2010).

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

Ag(111)上の高密度 O₂ 単分子層の原子間力顕微鏡観察

○木村 光男^{1*}, 杉本 宜昭¹

¹ 東京大学大学院新領域創成科学研究科

High density phase of oxygen layer on Ag(111) observed by atomic force microscopy

○Mitsuo Kimura^{1*} and Yoshiaki Sugimoto¹

¹The University of Tokyo

1. はじめに

酸素分子(O₂)は大きさ 1 のスピンを持つ最小の分子で、基板に物理吸着した低次元系について長年スピンと関連した物性に興味を持たれている。O₂ 単分子層は分子間力でアイランドを形成し、その格子が容易に変形するため、スピンと格子形状の相関が期待される。グラファイトや Ag(111) 基板上に物理吸着した O₂ 単分子層で、低速電子線回折(LEED)によって吸着量に応じて低密度相と高密度相が形成されることが確認されている^{1,2)}。低密度相は O₂ の分子軸が基板に対してほぼ平行になっており、高密度相は分子軸が基板に対して垂直である。高密度相は三角格子を形成するため、スピンフラストレーション系と考えられる。グラファイト基板上の高密度相は磁化率測定と中性子線回折によって、11.9 K において常磁性-反強磁性の磁気相転移が見られた³⁾。常磁性では正三角形の格子を、反強磁性では二等辺三角形の格子を持っていた。20 K における Ag(111) 上での高密度相の LEED では、O₂ 単分子層は Ag(111) とほぼ同じ方位を持つことが示されたが、Ag(111) のスポットに比べて O₂ 単分子層のスポットが広がっていることから、O₂ 単分子層の方位のばらつきがあることが示唆された²⁾。より低温ではグラファイト上の高密度相と同じように相転移することが期待される。そこで本研究では、5 K と 15 K で Ag(111) 上の O₂ 単分子層の高密度相の走査トンネル顕微鏡(STM)と原子間力顕微鏡(AFM)で観察を行い、ドメインごとの観測から方位の不一致の原因と相転移の有無を明らかにすることを目的とした。

2. 結果

冷却された Ag(111) 基板を O₂ でばく露して、O₂ 分子層の高密度相を作成した。STM では非破壊に観察する

ことが難しかったものの、AFM では分子分解能を達成した。Fig. 1 の AFM 像のように高密度相は、方位がわずかに異なるドメインが接しているドメイン構造を持っていた。得られた AFM 像をドメインごとに 2 次元高速フーリエ変換を行った。ドメインごとに異なる格子歪みを持つことが示されたが、いくつかのドメインを平均化すると、LEED の結果²⁾と一致する結果が得られた。

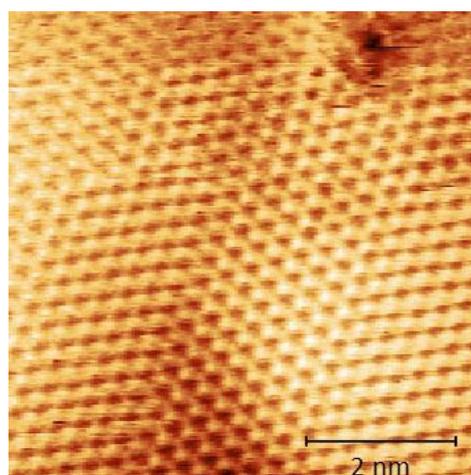


Fig. 1. Ag(111)上の酸素分子層高密度相の AFM 像

文 献

- 1) M. F. Toney and S. C. Fain, Jr.: Phys. Rev. B **36**, 1248 (1987).
- 2) Y. Kazama, M. Matsumoto, T. Sugimoto, T. Okano, and K. Fukutani: Phys. Rev. B **84**, 064128 (2011).
- 3) Y. Murakami: J. Phys. Chem. Solids **59**, 467 (1998).

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

ナノ構造における伝導現象に関する理論的研究

○渡邊 聡*

東京大学工学系研究科

Theoretical study on transport phenomena in nanostructures

○Satoshi Watanabe*

The University of Tokyo

1. はじめに

ナノ構造では、量子力学的な振舞いが現れやすく、また原子構造の違いによる局所物性の違いも現れやすい。これらを検出・解析するための実験計測手法は進歩し続けているが、同時に予測精度の高い理論計算への期待も、実験計測を補完する強力な研究手法として常に高い。そこで講演者は、主に第一原理計算を用い、伝導現象を中心にナノ構造の物性とそこに現れる諸現象の研究を進めてきた。

この度、光栄にも日本表面真空学会学会賞をいただいた。本講演では、講演者が多くの共同研究者と進めてきたナノ構造における伝導現象に関するこれまでの理論計算の研究を紹介する。

2. 電子伝導

水素終端シリコン表面上の原子細線の研究を端緒としてナノ構造の電子伝導特性の研究に取り組んだ。表面ナノ構造からの電界電子放出特性、2 電極間のナノ構造の伝導特性、さらには多電極間の伝導特性を計算する独自の方法論を開発し、これを用いて金属表面上の微小突起構造からの電界放出電流のエネルギースペクトルの特異な振る舞いの解析、ナノ構造における負の4端子抵抗の振舞いの解析等を行った¹⁾。

その後、多くの研究者が定常電流のみに注目する中で交流応答特性等のより動的な過程を中心に研究を進めた。カーボンナノチューブの直径による交流応答特性の変化や溶液中の分子架橋における溶媒水分子の伝導度への影響を明らかにした²⁾。

3. 原子移動が鍵となる記憶素子

新規情報素子の探索のための基礎研究として上記の研究を進めている間に、金属電極間への電圧印加によりその間の絶縁層中に導電性のフィラメントが成長・

破断することで電気抵抗値をスイッチする「原子スイッチ」の研究に足を踏み入れることになった。導電性フィラメントの構造の特徴の解明を進めるとともに、スイッチングの素過程への興味からイオン移動挙動の研究にも着手した³⁾。

この後、固体中のイオン移動挙動と共に金属-絶縁体-金属積層構造における界面近傍の局所物性へも研究の幅を広げた。これらについては、主にアモルファスリン酸リチウムを絶縁層とし、開回路電圧値をスイッチングする新規素子の研究を例に講演中で紹介する。

4. 機械学習ポテンシャル

上記3.の研究では、実際に即したモデルで解析するには第一原理計算の計算量が多すぎるという問題にぶつかった。そこで、(電子は陽に考慮しない)原子レベルで第一原理計算と同等の予測精度と軽い計算負荷の両立が期待できる機械学習ポテンシャルに注目し、イオン伝導や熱伝導の解析に適用可能な機械学習ポテンシャルの開発を進めた。アモルファスリン酸リチウム中のリチウムイオン拡散の活性化エネルギーや窒化ガリウム結晶の熱伝導率について、開発したポテンシャルが期待通りの予測性能を有することを確認した⁴⁾。

講演では、上記2.~4.の研究を踏まえ、今後の展望についても述べたい。

文 献

紙面の都合上、総説を少数挙げるにとどめる。

- 1) 渡邊聡 他、応用物理 **74**, 1075 (2005).
- 2) 渡邊聡 他、ナノ学会誌 **8**, 21 (2009).
- 3) S. Watanabe and B. Xiao, in M. Aono (ed.), "Atomic Switch" (Springer Nature, 2020), p. 95.
- 4) S. Watanabe et al., J. Phys. Energy **3**, 012003 (2021).

*E-mail: watanabe@cello.t.u-tokyo.ac.jp

単分子接合の結合力と電気伝導性

○一色 裕次¹, 藤井 慎太郎^{1*}, 西野 智昭¹

¹東京工業大学理学院化学系

Understanding binding strength and electric conductivity of single-molecule junctions

○Yuji Isshiki¹, Shintaro Fujii¹, Tomoaki Nishino¹

¹Department of Chemistry, School of Science, Tokyo Institute of Technology

単分子電子デバイスの開発に向けて、金属-分子界面における構造安定性と電気伝導性を同時に向上させることが求められている。安定性と伝導性はそれぞれ金属-分子間の結合力と電子構造によって決定するが、これらのパラメータは互いに影響を与えるが、その関係性は未解明である。本研究では、金属-単分子間の結合力と単分子の電気伝導性の関係性を明らかにし、金属-分子界面における構造安定性と電気伝導性を同時に向上させる指針を得ることを目的とした。

Au 電極と結合する異なるアンカー基を持つ分子として、*p*-benzenediamine (BDA), *p*-benzenedithiol (BDT), *p*-benzenedicyanide (BCN), 4,4'-bipyridine (BPY)を用い (Fig. 1a)、大気中、Break junction 法により、Au 電極間に単分子接合を作製した¹⁾。単分子接合のポテンシャルエネルギー計算はクラスターモデルと密度汎関数法を用いて行った。Fig. 1b に BDA 単分子接合の伸長距離に対する伝導度変化の 2 次元ヒストグラムを示す。数千回以上の計測を繰り返すことで、伝導度 ($G = 10^{-2.1} G_0$, $G_0 = 77.5 \mu\Omega$) と距離に対する伝導度の変化率²⁾ ($|\text{dlog}G/\text{d}z| = 0.6 \text{ nm}^{-1}$) を統計的に決定した。また、単分子接合を破断する過程における接合の全電子エネルギー変化を計算し、伸長距離で微分することで単分子接合の結合力を算出した (Fig. 1c)。BDT, BCN, BPY についても同様の伝導度計測とエネルギー計算を行った。Fig. 1d に伝導度変化率と結合力 (F_{max}) の相関関係を示す。1 つの Au 原子が結合に関与した A-top 型の結合(A)²⁾を示す分子群では、結合力が大きいほど伝導度の変化率が小さく、BDA→BCN→BPY→BDT の順に、分子のアンカー基が変わることで、より高い構造的・電気的安定性を示した。一方、2, 3 つの Au 原子が結合に関与した Bridge (B), Hollow (H)型の異なる結合²⁾では、BDT(A)→BDT(B)→BDT(H)の順に構造安定性が増加する一方、電気的安定性が低下した。今後、電流電圧特性の解析に基づき電子構造を決定し、本研究で見

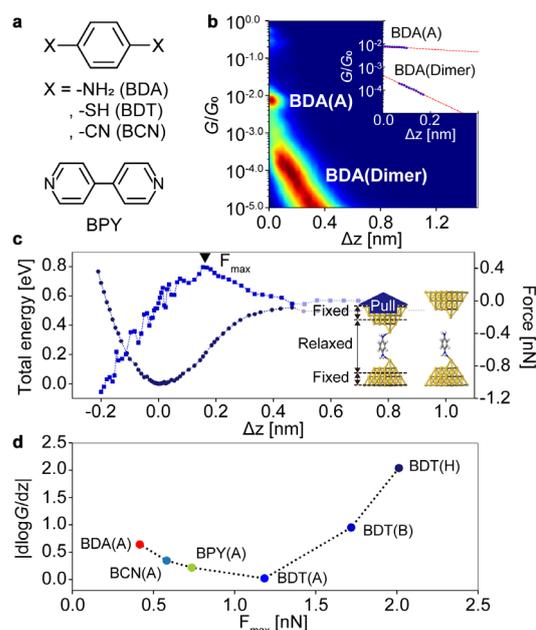


Fig. 1. (a) 化学構造式 (b) BDA 単分子接合の伝導度-距離曲線の 2 次元ヒストグラム、挿入図は各距離における平均伝導度をプロットしたグラフ¹⁾、 $10^{-2.1} G_0$ と $10^{-4.1} G_0$ の分布はそれぞれ、BDA(A) と BDA 二量体の形成に対応する。詳細は本文参照 (c) BDA 単分子接合のポテンシャルエネルギー曲線と力曲線、 F_{max} は力の極大値を示す。挿入図は計算に使用したモデル (d) 伝導度変化率と電極-分子間の結合力の関係

出した各分子に特有の伝導度変化率の起源の解明を目指す。本研究では、単分子接合の電気伝導性と結合力の関係性を調査し、より高い構造的・電気的安定性を得るためには、単分子接合のアンカー基だけでなくその吸着サイトまで含めた分子設計が必要であることを見いだした。

- 1) Y. Isshiki *et al.*: J. Am. Chem. Soc. **140**, 3760 (2018) and Y. Isshiki *et al.*: Phys. Chem. Chem. Phys. **22**, 4544 (2020).
- 2) Y. Komoto *et al.*: Sci. Rep. **6**, 26606 (2016).

*E-mail: fujii.s.af@m.titech.ac.jp

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

グラフェン表面に凝集した水のダイナミクスに関する 分子動力学シミュレーション

○木岡 夕星¹, 前川 侑毅², 笹岡 健二³, 山本 貴博^{1,3*}¹東京理科大学理学研究科, ²東京理科大学工学研究科, ³東京理科大学ウォーターフロンティア研究センター

Molecular dynamic simulations of the dynamics of the water adsorbed on the graphene surface

○Yusei Kioka¹, Yuki Maekawa², Kenji Sasaoka³ and Takahiro Yamamoto^{1,3*}¹ Graduate School of Science, Tokyo University of Science. ² Graduate School of Engineering, Tokyo University of Science.³ Water Frontier Research Center, RIST, Tokyo University of Science.

1. 研究背景

疎水性物質であるグラフェンやカーボンナノチューブ (CNT) の表面には、水が凝集しないと考えられてきた。しかし近年の研究によって、これらの表面には大気圧雰囲気下において水分子が層状に凝集していることが明らかとなった¹⁻³。この水分子の層はバルク水と比べ3倍以上の密度を示す特異な水であることが報告されている^{4,5}。また、この界面水は特異的な安定構造 (運動の自由度が凍結した正四面体構造) をもつことが我々の先行研究 (分子動力学 (MD) 法+パーシステントホモロジー法) によって予測された。この界面水の厚さは水分子3層程度 (約1nm) であり、グラフェンから3層以上離れた領域ではバルク水のように振る舞うことが分かっている⁵。

しかしながら、界面水での水分子のダイナミクスの定量的な評価には至っておらず、今後、界面水の物性を定量評価するためには、その評価が不可欠である。そこで本研究では、MDシミュレーションにより、グラフェン表面での界面水の水の回転自己相関関数を計算し、バルク水と比較することで、界面水のダイナミクスの定量評価を行う。

2. 研究手法及び結果

MDシミュレーションを用いてグラフェン表面に水分子を凝集させ、水分子の電気双極子モーメントから層ごとの回転自己相関関数を算出し、回転運動を解析した。結果をFig.1に示す。縦軸は回転自己相関関数、横軸はシミュレーション時間であり、黒色の丸が界面

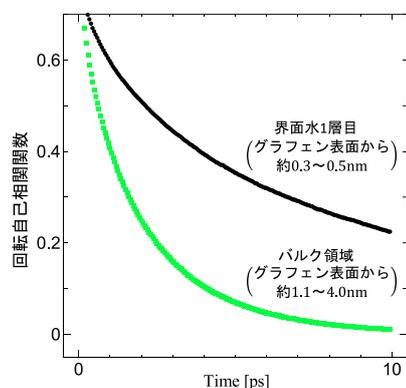


Fig. 1. 回転自己相関関数の算出結果

水1層目、緑色の四角がバルク領域の結果である。この結果から、バルク領域では収束値が0となり完全にランダムな回転運動を示すのに対し、界面水1層目では有限値に収束し回転自由度が制限された状態であることが明らかとなり、これまでの先行研究で解析された構造の回転運動を定量的に示す結果となった。

文 献

- 1) T. A. Ho and A. Striolo: J. Chem. Phys. **138**, 054117 (2013).
- 2) Y. Maekawa, K. Sasaoka, T. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 035102 (2018).
- 3) Y. Homma, S. Chiashi, T. Yamamoto, *et al.*: Phys Rev Lett, **110**, 157402 (2013)
- 4) Y. Maekawa, K. Sasaoka, T. Yamamoto: Applied Physics Express **12**, 115001 (2019).
- 5) K. Kato, Y. Maekawa, N. Watanabe, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **59**, 025001 (2020).

*E-mail: takahiro@rs.tus.ac.jp