

Kim表面界面科学研究室
Surface and Interface Science Laboratory

主任研究員 金 有洙 (工博)
KIM, Yousoo (Dr. Eng.)



キーセンテンス：

1. 金属表面や金属酸化物表面における単一分子の化学反応及び局所物性を制御する
2. 低次元物質の構造及び電子物性を調べる
3. 新しいナノスケール分光手法を開発する

キーワード：

表面・界面、走査プローブ顕微鏡、単分子、局所分光法、ナノ構造化学、ナノ構造形成・制御、表面界面、金属酸化物、エネルギー変換、低次元材料、

研究目的

エネルギーの移動や変換の過程を個々の分子や原子に対して詳細に記述することは、微小デバイスにおけるエネルギー利用の高効率化・高機能化、あるいは触媒表面における物質変換の効率向上を図る上で最も重要な要素の1つである。当研究室では、表面および界面におけるエネルギー移動・変換過程の学理を探究することを目指し、主に走査プローブ顕微鏡法による実験と密度汎関数法による理論計算の両面で、分子・原子レベル研究を行っている。今年度は、以下に挙げた4つの研究項目を中心に研究を推進した。(1) 金属表面における単一分子の化学反応と物性の制御及び計測。(2) 低次元物質界面の構造・電子物性の計測。(3) 新しいナノスケール分光手法の開発。

1. 固体表面における単一分子の化学反応及び局所物性の制御

① ナノギャップ電極と金属表面間に固定したリジット分子ワイヤにおける電子トンネル (Chun Ouyang, 今田 裕, 金 有洙)

異なる長さを持つ分子ワイヤ (HS-COPV₂-SH と HS-COPV₆-SH) を合成し、低温プローブにより無電解金めっきナノギャップ電極の研究と 走査型トンネル顕微鏡 (STM) 測定による金属表面の研究を行った。安定したナノギャップ電極の作製プロセスを確立し、トップダウンプロセスの組み合わせによる電子ビームリソグラフィとボトムアッププロセスの無電解金めっき (ELGP 法) により、ギャップ間距離およそ 3.0 nm において収率 90 % で制御することを可能にした。目標分子ワイヤは Au 電極間に導入され、低温プローブシステムにより測定された。さらに、Au(111) 表面に HS-COPV₂-SH 分子ワイヤと C₈S を混合した自己組織膜を作成し、表面観測を行った。高解像度の画像および発光スペクトルを得るために HS-COPV₆-SH 分子ワイヤを選択し、Ag (111) 表面上における測定を行った。今後、ナノギャップデバイスにおける温度と磁場の影響を調べ、実験について考察を行う。

② 単一分子プラズモン誘起解離反応の実空間・実時間観測 (數間 恵弥子, 金 有洙)

金属ナノ構造に吸着した分子のプラズモン誘起化学反応は新奇の光触媒反応として近年注目を集めている。しかし、金属表面近傍のナノ領域に局在するプラズモンによる化学反応を直接観測することが困難であることから、反応機構は未解明な点が多くある。本研究では、STM を用いて、単一分子レベルでプラズモン誘起化学反応の実空間および実時間観測を達成した。STM 探針と金属基板の間に光励起できるプラズモンにより、銀または銅表面に吸着したジメチルジスルフィド分子が分解した。STM による反応の観測と理論計算から、ジメチルジスルフィド分子のプラズモン誘起解離反応は、分子の直接励起によって起こることが明らかとなった。

③ 帯電した単一分子における三重項励起子の選択的形成 (木村謙介, 今田裕, 三輪邦之, 今井みやび, 金 有洙)

有機発光ダイオード (OLED) からの発光は、電流により形成された一重項励起子 (S1) もしくは三重項励起子 (T1) から生じる。OLED において S1 と T1 は 1:3 の割合で形成されることが知られている。T1 を

用いることで OLED の量子効率を上昇させることが可能である一方、エネルギー効率上昇のため駆動電圧を下げるのが長年の重要な課題であり、技術革新が求められてきた。本研究では、駆動電圧を下げるための全く新しい原理として、T1 の選択的形成を提案する。モデルシステムとして、金属基板上に成長した絶縁体超薄膜上に 3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン二無水物(PTCDA)を蒸着したものを準備し、走査トンネル顕微鏡を用いた単一分子発光測定を行った。印加電圧が低い領域では燐光のみ生じるといふ新しい現象を発見した。このことは、T1 が選択的に形成されていることを意味している。微分コンダクタンス測定の結果、PTCDA は吸着により負に帯電し、不対電子を有していることが分かった。T1 の選択的形成は、不対電子と最高被占軌道(HOMO)を占める電子との間の交換相互作用に起因するスピン選択的な電子伝導によって起こる事を見出した。

④ 単一分子から走査トンネル顕微鏡発光の量子多体理論の構築 (三輪 邦之, 今田 裕, 木村 謙介, 金 有 洙)

金属表面上に数原子層の絶縁体薄膜を蒸着した系(絶縁体超薄膜蒸着金属表面)に吸着した分子からの走査トンネル顕微鏡発光(STM のトンネル電流に誘起される発光)では、単一分子レベルで系の電気伝導特性や光学特性を調べることができる。このような系では、分子と金属の電子状態の混成が弱いため、分子軌道を占める電子間に働くクーロン相互作用や分子内の振電相互作用の影響が物性に顕著に現れうる。本研究では、電圧が印加された非平衡状態での量子多体問題を扱うために非平衡 Green 関数法を用い、絶縁体超薄膜蒸着金属表面上の分子からの STM 発光の理論を構築することに取り組んでいる。今年度は分子の電子自由度として二つの電子状態を考慮し、電子間を占めるクーロン相互作用 U および分子と金属の電子状態の混成 Γ を含んだ有効模型を用いて、理論の構築を行なった。ここでは、 U の影響を厳密に取り入れ Γ を摂動とする非平衡原子極限の立場から系の物性を計算した。また電流-電圧特性や発光特性の計算結果を、近年得られた実験結果と比較し、これらの物性に電子間相互作用の影響が見られることを明らかにした。

2. 低次元物質界面の形成および構造・電子物性の計測と制御

① Cu(111)表面上における単層hBN膜の作成と絶縁薄膜としての評価 (Holly Wallen, 今田 裕, 金 有 洙)

従来の光学分光実験は、励起分子種の発光(蛍光、燐光)または光の吸収を測定する。これらの技術は、材料のマクロスケールな電子的および光学的特徴の研究には非常に有用であるが、ナノスケールまたはそれ以下での適用性は(今のところ)制限されている。我々は、この問題を回避するために、低温走査トンネル顕微鏡(STM)のトンネリング電子を励起源とした分光法を用いている。銀のSTMチップを使用して電子を原子スケールの精度でターゲット分子に注入し、光学的小および電子的特性を正確に調べることができる。我々の実験では、金属表面から電氣的に分子を切り離しその発光を促進するために、基板として金属上に成長させた絶縁体薄膜を使用する。六方晶窒化ホウ素(hBN)は、グラフェンに構造的に類似した原子的に薄い膜であるが、広いバンドギャップを有し、金属表面から分子を電氣的に切り離すのに適している。Cu(111)上に単層hBN膜を合成し、いくつかの表面評価技術を用いて膜質を確認した。次に、単一のプロシアニン分子を単層hBN膜上に蒸着し、膜の金属表面から切り離す能力を試験した。単一のプロシアニン分子をNaCl薄膜上に蒸着した実験と同様に、システム間の構造的、電子的および光学的特性の比較を可能にし、単層hBN膜の特性を調べる事ができた。Cu(111)上の単層hBNの場合、我々はプロシアニンの電子状態はCu(111)電子構造から切り離されることを見出した。さらに、hBN膜に見られる欠陥または不純物との相互作用によって、プロシアニンの電子状態のエネルギー位置が変化する事も確認されたが、この依存性の正確な記述にはさらなる調査が必要である。我々はまた、探針先端プラズモンとの分子双極子の相互作用の特徴である小さな分子吸収シグナルを観察することができた。結論としては、単層hBNは分子を金属表面から電氣的に分離するが、単原子層という薄さ故、分子の光学的性質には金属基板のスクリーニング効果が強く働き、分子吸収および蛍光シグナルが非常に弱くなっている。このシステムを改良する継続的な研究(より厚い膜の合成、異なる金属基板の使用)が現在進行中である。

② ホウ素ドーパダイヤモンド(BDD)の微細構造解明 (Francesca Celine I. Catalan, 横田 泰之, 早澤 紀彦, 金 有洙)

ボロンドープダイヤモンド (BDD) BDDは電気化学反応下において被毒が少なく非常に安定な電極であり、電気化学センサー、環境浄化、創薬へつながる有機合成への応用、CO₂還元による有用物質の合成など様々な分野において実用化の研究が盛んに行われている電極材料である。一方で、CVD (化学気相成長) 法で作成されたボロンドープダイヤモンドの表面構造は異なる面方位のテラス、粒界、ステップ、欠陥が存在し、それぞれの表面構造において異なるボロン濃度分布を持つことが予想されるが詳細は未だに不明である。本研究では、高い空間分解能を有する走査トンネル顕微鏡 (STM) によりボロンドープダイヤモンド表面を観察し、表面構造、局所電子状態、化学反応性を原子レベルで明らかにすることを目指して実験を行ってきた。昨年から引き続き、原子レベルで平坦であるBDDを作成するため、成膜速度に大きく影響する炭素源 (メタン) の流量を従来の1/40に減らし、成膜に挑戦したが、過剰な水素雰囲気による表面エッチングモードが増し、BDD成膜には至ってない。一方、他のグループによりMgO基板上にイリジウムを蒸着し、フォトリソでパターニングした基板上に製膜する方法を用いて作成したサンプルを試したところ、液体窒素温度で2×2 nm²程度の大きさを持ったBDDの原子分解能イメージとその表面からの電子状態計測に成功した。今後、この製膜条件を見直し、より大きい面積のBDD作成に挑み、本来の研究目的達成に取り組む。

③ X線光電子分光測定による陰極還元処理を施したダイヤモンド電極の分析 (Raymond Wong, 笠原 誠司, 横田 泰之, 金 有洙)

広い電位窓、小さい充電電流などの特徴を有するホウ素ドーパダイヤモンド (BDD) は、電気化学センサーへの応用が期待されている電極材料である。高感度かつ再現性のよい測定を行うため、前処理として陰極還元 (CR) 処理が用いられているが、その条件について統一された条件や見解は存在しないのが現状である。そこで今年度は、種々の条件でCR処理を施した電極に対して、電気化学特性を評価した後、X線光電子分光 (XPS) 測定を行うことでサンプルの表面状態を評価した。陽極酸化処理によって酸素終端化したBDDに対して、通電量・印加電位を定めたまま処理に用いる溶液のpHを変えて陰極還元処理を施したところ、よりpHの低い溶液を用いたサンプルほど処理による電極の活性化がよく進行した。また、同様に通電量・使用する溶液を定めたまま印加電位を変えて陰極還元処理を施したところ、より卑な電位で処理を施したサンプルほど処理による電極の活性化がよく進行した。続いて、処理後のサンプルについてのXPS測定を行ったところ、より活性が高くなったサンプルほどC 1sのピークが低エネルギー側にシフトした。各ピークについてのピーク分離の結果から、このシフトは陰極還元処理によってBDD表面のC-O結合が減少し、C-H結合が増加したことを反映したものであると考えられる。電気化学特性との比較から、電極表面の微量なC-H結合の増加が電極の活性を向上させることが示唆された。

④ リチウム酸素電池の電極におけるEC-AFM研究 (Yena Kim, Hye Ryong Byon, 金 有洙)

非水リチウム・酸素 (Li-O₂) 電池は、高い重量エネルギー密度のために有望な次世代エネルギー貯蔵デバイスとして考えられている。しかし、Li-O₂電池は低いエネルギー効率とレート能力の低下、及び乏しいサイクル特性のようなLi-O₂電池の実用化のための課題が多い。これらの問題を解決するために Li-O₂電池の反応メカニズム解明および性能向上につながる研究が必要とする。 *In-situ* AFMのような可視化分析は、Li-O₂電気化学反応中の還元中間体および生成物の化学種を含む反応メカニズムを理解するための有効なツールの1つである。多くの *in-situ* および *ex-situ* AFM分析が報告されているが、動的Li-O₂反応の詳細はまだ完全には解明されていない。このような観点から、イメージング化によって、Li-O₂電気化学反応中の生成物および生成物の分解に関する直接的な証拠を得ることができる。今年度は、イオン液体電解質を用いたLi-O₂電池の導電性放電生成物を高温で測定するEC-AFMシステムを構築した。今後、電気化学的原子間力顕微鏡法 (EC-AFM) を用いたLi-O₂反応のその場観察を行う予定である。反応プロセスの詳細は、PP13-TFSA / Li-TFSA電解質を用いた高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 電極を用い、ナノ/マイクロメートルスケールで観察することで明らかにする。さらに、Li-O₂放電生成物の電子伝導度を測定も試みる。

⑤ 走査トンネル顕微鏡および分光法を用いた非ドープ低温成長ヒ化ガリウムの局所物性評価 (Maria Herminia Balgos, Rafael Jaculbia, 早澤 紀彦, 金 有洙)

非水リチウム・酸素 (Li-O₂) 電池は、高い重量エネルギー密度のために有望な次世代エネルギー低温成長ヒ化ガリウム (LT-GaAs) は、テラヘルツ (THz) 波の発生および検出に用いられる最も一般的な光導電性結晶材料の1つである。多くの分析手法がそのバルク特性に対して従来なされてきたが、そのバルク物性を発現する原子スケール局所での物性は未踏のままである。本研究課題では、走査トンネル顕微鏡 (STM) およびその分光法 (STS) を用いて、局所での電氣的・光学的物性の評価を目的とする。STM を用いる上で最も大きな課題は試料の導電性であり、非ドープ LT-GaAs は $\sim 106 \Omega \text{cm}^{-3}$ という高抵抗性のため、従来測定不可能であった。本研究では、その解決策として、高ドープの (100) 配向 n^+ -GaAs (厚さ: $0.2 \mu\text{m}$) 上に、 $0.8 \mu\text{m}$ 厚の LT-GaAs を 400°C の低温かつ As/Ga 比 20 の環境にて分子線エピタキシーによりエピタキシャル成長させた。これにより両者の界面でキャリアの注入が誘起され、界面近傍での LT-GaAs の実行的な抵抗率を低減できると考えた。また、低温成長では多数の点欠陥が生成されるが、その後、同環境下 580°C にてアニールすることにより、結晶性の改善および As 珪が生成し、LT-GaAs の局所物性を決定づける。実験では、作成した試料を超高真空下で劈開し大気に暴露することなく (110) 断面を露出させ、そのまま UHV-LT 環境下にて STM および STS 測定を行った。結果、 4.6K 環境にて STM 探針のアプローチに成功し、LT-GaAs 表面の原子分解能 STM イメージングに成功した。また、STS 測定では LT-GaAs が p 型と類似の特性を示していることが得られた。今後、界面近傍での STS イメージングにより、LT-GaAs の局所的な電氣的特性の評価を行う予定である。

3. 新しいナノスケール分光手法の開発

① 単一分子 STM-TERS の開発 (Rafael Jaculbia, 早澤 紀彦, 今田 裕, 金 有洙)

STM とラマン分光を融合した STM 先端増強ラマン分光法 (STM-TERS) はラマン分光による高い化学感度を STM による高い空間分解能で得られる手法として注目されている。TERS は、これまで主に常温大気中環境下にて開発が進められてきたが、究極的な単一分子感度を目指す上では、大気中に含まれるガスや不純物分子種ですら大きな影響を及ぼす。そこで、今年度は、研究室において長く開発を進めてきた超高真空・極低温環境下 UHV-LT-STM の改造を進め TERS との融合研究に着手した。超高真空による上記の不純物による影響を抑制し、極低温により吸着分子および装置全体の安定化が期待できる。UHV-LT-STM にオリジナルの光学系を設計・導入し、波長 532 nm のレーザーによるラマン分光測定を可能とした。STM プローブはプラズモン励起を考慮し、銀チップを化学エッチングにより使用した。試料としては meso-Tetra-(3,5-di-*t*-butylphenyl) porphine (H_2TBPP) を Ag(111) 表面に吸着させ使用した。STM 測定により、自己組織化 2 次元膜構造と孤立分子を確認することができた。STM のその場測定環境かで、パルスバイアス印加や原子レベルでの表面への接触を駆使し積極的にプローブの先端形状を変化させることで、銀プローブのプラズモン共鳴を変化させ、さらにそのプラズモン共鳴の評価を STM 発光により確認制御した。 532 nm 励起によるラマン測定波長にプローブのプラズモン共鳴を調整することにより H_2TBPP の 2 次元膜構造および孤立単一分子から STM-TERS 信号を観測することに成功した。今後、さらなる光学系の最適化を進め、また、NaCl の絶縁膜を数層 Ag(111) 上に成長させ、そこに分子を吸着させることで分子本来の特性を評価する。

② アクティブ環境制御下における高安定性先端増強ラマン分光法の開発 (早澤 紀彦, 金 有洙)

先端増強ラマン分光法 (TERS) は、ナノスケールにおける物質の形状と化学組成を評価可能な手法として、広く認識されだしている。数十ナノメートル程度の空間分解能を達成できる装置として TERS は数社から製品化もされつつあり、アプリケーションの開拓が多く研究者により報告されつつあるが、基礎科学的見知からは、さらなる高空間分解能の向上と多様な環境下への展開の 2 つが重要である。そのため、当研究室では、超高真空・極低温環境下という極限的環境を活用し、単一分子感度・空間分解能を有する TERS の開発と、電気化学環境という液中での TERS 開発という研究に新たに着手している。しかし、このような多様な環境への展開には、コアとなる常温大気中での TERS の高安定性化は不可欠であり、それにより、超高真空・極低温～常温大気中～液中という全く異なる環境下で得られる情報を相互にリンクし開発することができる。本年度はこれまで開発してきた常温大気中 STM-TERS を再設計・構築し、真空及び不活性ガスによるパーズを可能とするアクティブ環境制御を導入した。今後同一

環境下での液中仕様および AFM 仕様を導入していく予定である。

- ③ **電気化学TERSシステムの開発 (横田 泰之, 早澤 紀彦, Bo Yang, 数間 恵弥子, 金 有洙)**
電気化学走査トンネル顕微鏡(EC-STM)や電気化学ラマン分光(EC-SERS)の開発により、電気化学反応が起こっている電気二重層を直接調べることが可能となり、現在では分子スケールで起きている現象をある程度推測可能となっている。しかしながら、蓄電池やバイオセンサーでは特定の活性サイトで特別な反応が起こることが重要であり、電気二重層の平均的な描像では電気化学特性の詳細を知ることができない。そこで本研究では、原子分解能を有するEC-STMと化学的情報が得られるEC-SERSの長所を融合したEC-TERSシステムの装置開発を行った。はじめに、独立にEC-STM及びEC-SERS測定装置の開発及び立ち上げを行った。次に、EC-TERS測定で必須となる絶縁体被覆Au探針の作製及びEC-TERS用電気化学セルの作製を行った。これらを組み合わせてEC-TERS測定を行ったところ、ベンゼンチオール吸着Au(111)電極において、分子の振動モードに起因するピークを検出することに成功した。今後は、システムの最適化による信号強度の増強及びラマンイメージングに向けたシステム構築を展開する。
- ④ **テラヘルツパルス電場を利用した超高速走査トンネル分光法の開発 (早澤紀彦, Maria Herminia Balgos, Rafael Jaculbia, 金 有洙)**
STMを用いた分光手法全てに共通していえることは、時間分解能がなく、安定した定常状態を分析する技術であるということである。微弱なトンネル電流を増幅するアンプの帯域がせいぜい100kHz程度しかないためである。即ち、電氣的に高速にトンネル電子の流れをオンオフ制御できないことから、時間分解能がない。本課題では、STM分光に超高速時間分解能を与えることを目標とした。電氣的にトンネル電子の流れを超高速で制御できない解決策として本課題では、光を用いて制御することを提案した。特に、サブサイクルかつ高強度のパルスの発生可能なテラヘルツパルスに注目した。原理としては、THzパルス電場として1kV/cmの電場を発生・照射し、避雷針効果により105倍増幅されたとすると、10V/nmの電場がSTM探針先端と試料間に発生することに対応する。ここで注目すべきは、この電場がTHzパルス電場照射時のみの1ps以下の時間にもみ生じるということである。即ち、このTHz電場による超高速トンネル電子整流効果を用いればサブピコ秒でのSTM分光が可能になる。THzパルスの位相も制御すれば、±10eVのエネルギー範囲での超高速STM分光が可能となる。本課題は、テラヘルツイメージング研究チームとの共同研究として、平成29年度エンジニアリングネットワーク課題に採択され、本年度は主に装置設計を行った。
- ⑤ **スピン偏極STM発光分光法の開発及び二次元半導体における光スピン変換ダイナミックスの観測と制御 (山本 駿玄, 今田 裕, 金 有洙)**
スピントロニクスにおける光-スピン変換デバイス材料として、二次元半導体である二硫化タングステン(WSe₂)が注目されている。しかし、二次元物質特有の問題も存在しており、バルクに対する表面の割合が高いため、欠陥や不純物から影響され易い事や、三次元物質と比較してスピン注入が難しい事が考えられる。そこで本研究は、原子・分子レベルの発光分光ができる走査トンネル顕微鏡(STM)発光と、STM発光源のトンネル電流をスピン流に変換できるスピン偏極STMを組み合わせた「スピン偏極 STM 発光分光」手法の開発を提案する。この手法により、上記の問題に捕らわれず、WSe₂の光-スピン変換プロセスを調べる事が可能となる。本年度は、STM発光計測が実現されているSTM装置において、スピン偏極STM測定を確立し、磁場印加状態における偏光発光計測を行った。① イリジウム表面上の鉄試料において、スパイラルスピンの磁気構造観測を実現し、当研究室のSTM装置においてスピン偏極STM測定を確立した。② GaAs試料に関して、当研究室STM装置においてマグネットによる磁場印加を実現し、偏光発光の観測を行った。
- ⑥ **電気化学・光電子分光法複合システム：引き上げ電極の測定 (Raymond Wong, 横田 泰之, 金 有洙)**
電圧印加した固液界面の微視的な理解は、様々な電気化学(EC)プロセスの改良においてその重要性を増している。サイクリックボルタメトリーなどの古典的な電気化学的方法では、分子スケールで

何が起きているのかを明らかにすることは困難であり、より完全な描像を得るためには固液界面の化学種計測及び電子状態評価が重要となる。このような観点から、既存のX線および紫外光電子分光法 (XPS / UPS) とECセルを組み合わせ、XPSによる化学種計測とUPSによる価電子状態計測が可能なシステムを構築した。これにより、電気化学的処理後にサンプルを大気に曝すことなく分析チャンバーに迅速に移動させることが可能となった。界面電荷移動の代表的なモデルシステムとしてフェロセン終端アルカンチオール自己組織化単分子膜に着目し、電荷移動によって誘起される構造や電子状態の変化を調べた。電解質効果、イオン対の定量、仕事関数と電荷状態の変化、膜厚変化の追跡に成功し、本測定手法の有用性を示した。来年度には、低温走査トンネル顕微鏡 (UHV-LT-STM) を使用して、電気化学的処理後の電極表面の可視化を行う。

Key Sentence :

1. Exploring single molecule chemistry
2. Investigating electronic properties of low-dimensional materials interfaces
3. Developing novel spectroscopy at nanometer scale

Key Word :

Scanning probe microscopy, single-molecule chemistry, surface and interface, ultrathin metal oxide films, energy conversion, nanocarbon materials, molecular assembly

Purpose of Research :

Our research focuses on describing details of the energy transport and conversion at solid surfaces and interfaces in the nanoscale regime. In order to understand their basic mechanisms at the individual molecule/atom level, we carry out combined study of density functional theory calculation and scanning tunneling microscopy (STM) on the well-defined solid surfaces under ultra-high vacuum conditions. Part of our research is directed toward investigation of single-molecule chemistry by the use of vibrational and electronic quantum states on metal or metal oxide thin-film surfaces. Another important part of our research focuses on self-assembled organic thin films aiming at understanding their microscopic structure and electronic properties, and their use as templates for the development of molecular-based functional materials. In addition, we have also started working on photon detection from a single molecule and on atomic scale investigation of energy conversion between electrons and photons of nanometer scale materials.

1. Single molecule chemistry at the solid surfaces

① Electron Tunneling through rigid molecular wire anchored between nanogap electrodes and on metal surface (Chun Ouyang, Hiroshi Imada, Yousoo Kim)

We investigated several fundamental properties of CO on Au(111) by STM and STS. STM image revealed that the CO on Au(111) exhibited on-top site adsorption and even with low bias voltage (<50 mV), hopping behavior has been observed. Such low bias voltage suggested the possible multiple-overtone excitation of metal-molecule stretching mode (M-mode) as it is observed on Ag(110) surface in our previous study. STM-IETS revealed lower vibration energies of ~5meV and ~30meV, which can be assigned to either M-mode or hindered translational/rotational (T/R-) mode. Since the hopping is observed even with a 20 mV with a high current ~5nA, there is a possibility to induce the hopping of CO for the first time originated by T/R- mode excitations. We have synthesized HS-COPV₂-SH and HS-COPV₆-SH wires with different length, which are chosen and introduced into electroless Au plated nanogap electrodes studied by low-temperature probe and onto metal surface measured by STM. We have established the fabrication process of stable nanogap electrodes by combining top-down process of electron-beam lithography and bottom-up process of electroless-Au plating (ELGP), in which the gap separation can be controlled at nearly 3.0 nm in this experiments with the yield of 90% due to a self-terminating mechanism of ELGP. The target molecular wires were introduced between Au electrodes and measured by low-temperature probe system. The temperature of

the system is 9 K and pressure is controlled 10^{-5} Pa. We introduced HS-COPV₂-SH molecular wires and C₈S mix SAM onto Au(111) surface, and scanned the surface in 3.0×10^{-8} Pa condition with temperature of nearly 70 K. In order to obtain higher resolution images and scanning tunneling luminescence spectra, the HS-COPV₆-SH molecular wires were chosen and introduced onto Ag(111) surface. What's more, we also work on lower temperature and magnetic field influence on nanogap device, the results are under discussion.

② Real-space and real-time observation of plasmon-induced dissociation of a single molecule (Emiko Kazuma, Yousoo Kim)

Plasmon-induced chemical reactions of molecules adsorbed on metal nanostructures are attracting increased attention as novel photocatalytic reactions. However, the reaction mechanism remains controversial because of the difficulty of direct observation of the chemical reactions in the plasmonic field, which is strongly localized near the metal surface. In this study, we used a scanning tunneling microscope (STM) to achieve real-space and real-time observation of a plasmon-induced chemical reaction at the single-molecule level. A single dimethyl disulfide molecule on silver and copper surfaces was dissociated by the optically-excited plasmon at the STM junction. The STM study combined with theoretical calculations shows that this plasmon-induced dissociation reaction occurs by a novel “direct intramolecular excitation mechanism”.

③ Selective formation of triplet exciton in a charged molecule (Kensuke Kimura, Hiroshi Imada, Kuniyuki Miwa, Miyabi Imai-Imada, Shota Kawahara, Jun Takeya, Maki Kawai, Yousoo Kim)

Photons in organic light emitting diodes (OLEDs) are emitted from either singlet exciton (S1) or triplet exciton (T1) generated by electric current. It is well known that S1 and T1 are formed in a 1:3 ratio in OLEDs. While high quantum efficiency is routinely obtainable in T1-based OLEDs, reduction of the operating voltage is a key issue to further improve the energy efficiency of OLEDs, and a breakthrough technology has long been awaited. In this work, we propose a completely novel idea for reducing the operating voltage of OLEDs by demonstrating selective T1 formation at low voltage. We first prepare a model system, an isolated 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylicdianhydride (PTCDA) molecule adsorbed on a metal-supported ultrathin insulating film. Then, we measured single-molecule electroluminescence and its bias voltage dependence of a PTCDA. Only phosphorescence is observed at low applied voltage, showing that T1 is selectively created without forming S1. Based on the differential conductance measurement, individual PTCDA molecules is negatively charged with an unpaired spin, and the selective T1 formation is explained by spin-selective electron removal due to the exchange interaction between the unpaired electron and electrons in the highest occupied molecular orbital (HOMO).

④ Quantum many-body description of STM-induced light emission from single molecule (Kuniyuki Miwa, Hiroshi Imada, Kensuke Kimura, Yousoo Kim)

Electronic and optical properties of molecules contacted with metallic electrodes have attracted much attention from the viewpoint of fundamental science and potential applications to organic (opto)electronic devices. Scanning tunneling microscope (STM) has been widely utilized to investigate molecular electronic properties even at the single molecule level. The tunneling current of STM can also be utilized to induce light emission from a molecule. Detailed analysis on STM-induced light emission (STM-LE) from a molecule will provide a novel insight into the charge and energy transport as well as photoelectric conversion in a molecular junction. In this study, we constructed the microscopic theory of STM-LE from a single molecule adsorbed on a solid surface. The essential part in this analysis is a treatment of electron correlations in the processes of luminescence induced by the tunneling current, i.e., charging/discharging of the molecule, formation of singlet/triplet excitons in the molecule, and radiative/nonradiative decays of the excited molecule, within the framework of quantum many-body theory. The effective model is constructed using the parameters that are determined based on the results of first principles calculations. Transport and optical properties of the system are investigated with the aid of nonequilibrium Green's function (NEGF) method. Current-voltage characteristics and luminescence spectra predicted by the developed theory are found to agree well with the data obtained in a recent experiment.

2. Investigation of low-dimensional materials interfaces

① Monolayer hBN as an insulating thin film on Cu(111) (Holly Walen, Hiroshi Imada, Yousoo Kim)

Traditional optical spectroscopy experiments measure attenuation of a light source or emission (fluorescence, phosphorescence) of an excited molecular species. While these techniques are incredibly useful for the micro-scale study of the electronic and optical features of a material, they are (for now) limited in their applicability at the nanoscale or below. To work around this, we use excitation via tunneling electrons, from a low-temperature scanning tunneling microscope (STM). A silver probe is used to inject electrons into a single feature, allowing us to study optical and electronic properties with incredible precision. To encourage light emission, our experimental system is designed to electronically decouple the target molecule or material from a readily conductive metal surface. Hexagonal boron nitride (hBN) is an atomically-thin film structurally analogous to graphene, but has a direct band gap, making it a good candidate for electronically decoupling a molecule from the metal surface. In this work, we successfully synthesized monolayer hBN film on Cu(111) and confirmed the film quality using several surface-sensitive techniques. We then tested the film's ability to decouple single phthalocyanine molecules from the metal surface. The fluorescence of phthalocyanine under similar conditions has been studied previously in our group (Imada et al., Nature 538 (2016) 364), facilitating the comparison of structural, electronic, and optical properties between systems. In the case of hBN on Cu(111), we successfully studied the electronic energy alignment of phthalocyanine independent of the Cu(111) electronic structure. We found that there is some dependence of phthalocyanine energy alignment relative to defects or impurities found on the hBN film, though the exact nature of this dependence warrants further investigation. We were also able to observe a small molecular absorption signal, characteristic of the molecular Qx dipole interaction with the tip plasmon (Imada et al., arXiv:1609.02701 (2016)). Finally, while the molecule was electronically decoupled from the metal surface, screening effects of the metal through the monolayer hBN prevented strong molecular absorption and fluorescence signals. Continuing work to improve this system (synthesis of thicker films, use of different metal substrates) is currently underway.

② Atomic level structural investigation of boron-doped diamond (Francesca Celine I. Catalan, Yasuyuki Yokota, Norihiko Hayazawa, Yousoo Kim)

Boron-doped diamond (BDD) is a very stable electrode material under electrochemical reaction with less poisoning, thus it has been extensively studied for electrode materials such as electrochemical sensor, environmental purification, application to organic synthesis leading to drug discovery, synthesis of useful substances by CO₂ reduction reaction. On the other hand, the surface structure of boron-doped diamond prepared by the CVD (Chemical Vapor Deposition) method has different boron concentration distributions in their respective surface structures such as terraces, grain boundaries, steps, and defects, but the details are still unknown. In this study, we have focused on observing boron-doped diamond surface by scanning tunneling microscope (STM) with high spatial resolution and clarifying surface structure, local electronic state, chemical reactivity at atomic level. Continuing from last year, to create BDD which has flat surface at the atomic level, we tried film formation under the low flow rate of the carbon source (methane) which influences the film deposition rate by 1/40 compared with the usual conditions, but due to excessive hydrogen atmosphere the surface etching mode is increased, and BDD film formation has not yet been achieved. Currently we are challenging film growth on iridium deposited MgO substrate to obtain atomically flat BDD film.

③ XPS analysis of Boron-Doped Diamond electrode after various cathodic treatments (Raymond Wong, Seiji Kasahara, Yasuyuki Yokota, Yousoo Kim)

Boron-doped diamond (BDD) is regarded as a promised electrode material for electrochemical sensor. It's because BDD has superior electrochemical properties, such as wide potential-window, low background-current and others. To measure some species with high sensitivity and repeatability,

cathodic reduction is usually used before measurement, but the criteria of the treatments condition are still unclear. In this year, we investigated the condition of BDD after various cathodic reduction changing treatments condition, with electrochemical (EC) measurement, and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analysis. First, cathodic reduction was applied, fixing coulomb amount and applied potential, and changing pH of used solution, on the sample which was oxygenated by anodizing. It's indicated by EC measurement that low pH accelerates the activation of BDD by treatment. Secondly, cathodic reduction was applied, fixing coulomb amount and used solution, and changing applied potential, on the sample which was oxygenated by anodizing. It's indicated that negative potential accelerates the activation. Then, XPS spectra was observed for treated sample. On cathodized sample, the negative shifts of C 1s spectra from anodized sample were observed. And it's also observed that the more activated sample gave the bigger shifts. Results of deconvolution on spectra indicated that these shifts were from decrease of C-O bonds and increase of C-H bonds by cathodic reduction. Compared to results of EC measurement, it's indicated that small increase of C-H bonds can greatly activate BDD electrodes.

④ EC-AFM study of Li-O₂ battery electrodes (Yena Kim, Hye Ryong Byon, Yousoo Kim)

A non-aqueous lithium-oxygen (Li-O₂) battery is considered as a promising next-generation energy storage owing to its high gravimetric energy density. However, the Li-O₂ battery still has unsolved problems such as poor energy efficiency, poor rate capability and poor cycleability for practical use of Li-O₂ battery. The study of reaction mechanism for Li-O₂ battery is needed, which lead to the strategy of enhanced Li-O₂ battery performance. The visualization analysis such as in situ AFM is one of powerful tools to understand reaction mechanism including chemical species of reduction intermediate and products during the Li-O₂ electrochemical reaction. Although a lot of in situ and ex situ AFM analyses have been reported, the details of the dynamic Li-O₂ reaction have not as yet been fully unraveled. In this sense, visual imaging can provide straightforward evidence, formation and decomposition of products, during the Li-O₂ electrochemical reaction. In this year, we set up EC-AFM system for measuring conductive discharge products of Li-O₂ battery with ionic liquid electrolytes under high temperature. In the future, we are going to study real-time and in situ views of the Li-O₂ reaction using electrochemical atomic force microscopy (EC-AFM). Details of the reaction process can be observed at nano-/micrometer scale on a highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) electrode with PP13-TFSA/Li-TFSA electrolyte. In addition, we will try to measure electron conductivity of Li-O₂ discharge products.

⑤ Characterization of undoped LT-GaAs using scanning tunneling microscopy and spectroscopy (Maria Herminia Balgos, Rafael Jaculbia, Norihiko Hayazawa, and Yousoo Kim)

Low temperature grown GaAs (LT-GaAs) is a common photoconductive substrate for the emission and detection of THz waves. There is an abundant research on the bulk properties of this material in relation to its THz applications. However, the effect of its local properties on the THz emission and detection is still not clear. In this research, we aim to investigate local topography and electronic and optical properties with the aid of an STM. One problem in using STM is that the sample needs to be conducting to prevent the tip from crashing to the sample. Since LT-GaAs has high resistivity of $\sim 10^6 \Omega\text{cm}^{-3}$, we deposited the LT-GaAs on a (100)-oriented n⁺-GaAs substrate using molecular beam epitaxy to decrease the overall sample resistance. A 0.2 μm n⁺-GaAs buffer layer was grown at 580°C followed by a 0.8 μm undoped LT-GaAs at a temperature of 400°C and an As/Ga flux ratio of 20. In-situ post growth annealing was done for 5mins at 580°C in an As rich environment. Low temperature growth introduces point defects which later on form As precipitates after annealing. The sample was cleaved in UHV to get clean (110) cross sectional surface for STM studies. Owing to the carrier injection at the interface, we were able to observe the LT-GaAs/n-GaAs interface using UHV STM operated at 4.6K. Atomic scale imaging of the LT-GaAs is also achieved showing presence of monoatomic step edges. The scanning tunneling spectroscopy (STS) shows a p-type conductivity for LT-GaAs. For future experiments, we plan to do linear STS scan to quantify the change in the electronic property of LT-GaAs as we move far from the interface.

3. Development of novel nano-scale spectroscopy

① Development of STM-TERS for investigation of single molecules in UHV and LT environments (Rafael Jaculbia, Norihiko Hayazawa, Hiroshi Imada, Yousoo Kim)

Combining STM with Raman spectroscopy into STM-tip enhanced Raman spectroscopy (STM-TERS) takes advantage of the chemical sensitivity of Raman spectroscopy with the high spatial resolution of STM. TERS experiments are normally performed in ambient conditions. The presence of various gases and molecules in air, however affects the signals measured by TERS. It is therefore attractive to perform STM-TERS measurements in the well-controlled environment of ultrahigh vacuum (UHV) and low temperature (LT) in order to fully analyze the pristine characteristics of a sample. In this year, we began the development of a STM-TERS system operating in UHV and LT environments. A set of optics external to the UHV chamber was designed and a 532nm laser was used as the excitation source. For the sample we chose meso-Tetra-(3,5-di-*t*-butylphenyl) porphine (H2TBPP) deposited on Ag (111) surface. This sample is selected because the butyl and phenyl groups does not lie flat on the surface leading to vibrational modes perpendicular to the surface. This is necessary for TERS measurements since the enhancement is stronger for vibrational modes parallel to the tip. Both single molecules and molecule islands of H2TBPP were successfully deposited on the Ag substrate. When the STM tip is retracted even while it is directly on top of the molecule islands, we cannot observe any Raman signal at all. However, under tunneling conditions, several Raman peaks appear. The peaks were confirmed to be due to H2TBPP by comparing with calculations and powder Raman spectra taken at room temperature. We also note that no Raman signal was observed when the tip is at the silver surface confirming our observations is not due to molecules attached to the tip itself. For future experiments, we intend to investigate single molecules and also to improve the signal to noise ratio by modifying the optical setup.

② Development of highly stable tip-enhanced Raman spectroscopy with active environmental control (Norihiko Hayazawa and Yousoo Kim)

Tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) has been recently recognized as one of the promising analytical tools in the nanoscale, which is capable of both topographic and chemical contrasts in ambient. One of the trends of TERS now is the challenge towards an extreme spatial resolution up to single molecule sensitivity in ultrahigh vacuum and low temperature (UHV-LT) condition. Whereas, the other trend is to apply TERS to in-situ characterization of chemical species, e.g. in electro-chemical reactions in liquid. In order to link the knowledge obtained in such different environments, the development of highly stable TERS in ambient with an active environmental control is of essential importance to make a feedback to other systems. In this fiscal year, I thoroughly re-designed TERS in multi-environments based on STM-TERS (Nat. Commun. 5, 3312 (2014)). The essence is to make the system as compact as possible using low thermal expansion alloys, which allows the entire system to be installed in an environmental control chamber. The chamber can withstand for high vacuum up to ~10⁻¹⁰ Pa or can be purged by an inert gas such as Ar or N₂ so as to cover the broad variety of materials, e.g. photo chemically sensitive materials such as black phosphorous.

③ Development of EC-TERS (Yasuyuki Yokota, Norihiko Hayazawa, Bo Yang, Emiko Kazuma, Francesca Celine Catalan, and Yousoo Kim)

Since the development of electrochemical scanning tunneling microscopy (EC-STM) and electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy (EC-SERS), electrochemists have been able to obtain molecular scale information of electrolyte / electrode interfaces. However, recent progresses of these electrochemical devices require the chemical information with very high spatial resolution, which has never been achieved by conventional EC-STM, EC-SERS, and other specific techniques. Hence we have started to develop new technique, EC tip-enhanced Raman spectroscopy (EC-TERS), where the advantages of EC-STM (high spatial resolution) and EC-SERS (chemical sensitivity) are preserved. Following the instrumentation and the first signal acquisition of EC-TERS last year, we tried to take a TERS images using benzenethiol or triphenylthiol on Au(111) electrodes in air. Following this, we are adapting the (EC-)TERS technique to triphenylthiol molecules embedded in hexanethiol monolayer on Au(111) to determine the spatial resolution of our instrument. Our future plans include attempts to

increase the stability of the EC-TERS system by carefully preparing STM tips.

④ Development of THz electric field assisted ultrafast scanning tunneling spectroscopy (Norihiko Hayazawa, Maria Herminia Balgos, Rafael Jaculbia, and Yousoo Kim)

STM and its related spectroscopy such as scanning tunneling spectroscopy, STM-inelastic tunneling electron spectroscopy, STM-electro luminescence realizes atomic scale spatial resolution with improved chemical sensitivity. However, the major drawback of them is its limited temporal resolution simply due to the limitation of the bandwidth of the Amp used for tunneling current which is normally ~100kHz. In this research, we proposed to control the ultrafast tunneling electrons by THz pulse electric field. Assuming THz sub-cycle pulse electric field up to 1kV/cm is generated and introduced to STM junction, lightning rod effect of the tip-sample junction enhances the THz-electric field up to 10⁵time. As a result, we concluded that the ultrafast electric field of 10V/nm with sub-picosecond temporal resolution could be induced. By controlling the phase of the THz pulse, we can perform ultrafast STM spectroscopy with the energy range of ±10eV can be realized. This proposal has been accepted as one of the Engineering Network Projects in RIKEN collaborated with Terahertz imaging research team. We designed THz emitter and detector in this year and characterized the temporal waveform of the THz pulse.

⑤ Development of spin-polarized STM luminescence spectroscopy and its application to investigation and control of photon-spin conversion dynamics in a two dimensional semiconducting material (Shunji Yamamoto, Hiroshi Imada, and Yousoo Kim)

In spintronics research field, tungsten disulfide (WS₂) is attracted as a good spin-light conversion device, which is a two-dimensional (2D) semiconductor. However, there are some important problems peculiar to two-dimensionality, for example, 2D materials are easily disturbed by intrinsic defects and impurities because of the high surface/bulk ratio, and have some difficulties for spin injection as compared with three-dimensional materials. In this study, therefore, we proposed a new method, “Spin-Polarized STM Luminescence”. It is a combination between Spin-Polarized STM, which allows us to do spin injection at an atomic precision and STM Luminescence, which enable us to take luminescence at an atomic level. By the new method, it is possible to investigate the spin-light conversion dynamics on the 2D material without above the problems. In this year, we realized Spin-Polarized STM measurement in our labs, in which STM Luminescence measurement has been already established before, and measured polarization of luminescence for a test sample in magnetic field. ① Magnetic contrast of spiral spin for Fe/Ir(111) sample was observed by Spin-Polarized STM. ② Polarization of luminescence for GaAs was measured by STM luminescence measurement.

⑥ Combining Electrochemistry with Photoelectron Spectroscopy: Revisiting Electrode Immersion Methods (Raymond Wong, Yasuyuki Yokota, and Yousoo Kim)

Understanding the electrified solid-liquid interface is central to many electrochemical (EC) processes including electrocatalysis, electrodeposition and corrosion. The limitation with classical electrochemical methods such as cyclic voltammetry is that they are capable of providing the overall macroscopic system view of currents and voltages. However, in order to obtain a more complete picture, understanding the interfacial electrode-electrolyte electronic structure is highly desired. To address this, we have combined an EC cell with X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy (XPS/UPS) allowing for chemical state analysis with XPS and valence structure analysis with UPS. This is accomplished by constructing an EC chamber connected directly to an existing XPS/UPS analysis chamber, which allows the sample to be rapidly transferred following electrochemical treatment without exposure to air. As the representative model system for interfacial charge transfer, we have examined ferrocene-terminated alkanethiol self-assembled monolayers by probing the structural and electronic changes induced by charge transfer. We have successfully probed electrolyte effects, quantitative determination of ion-pairing, work function changes, valence structure, and monolayer thickness changes following electrochemical-induced redox. This work will be extended to include the EC chamber and low temperature scanning tunneling microscopy (UHV-LT-STM) for visualization of the electrode surface following electrochemical treatments.

Principal Investigator

金 有洙 Yousoo Kim

Research Staff

早澤 紀彦 Norihiko Hayazawa

横田 泰之 Yasuyuki Yokota

呉 准杓 Junepyo Oh

今田 裕 Hiroshi Imada

数間 恵弥子 Emiko Kazuma

三輪 邦之 Kuniyuki Miwa

山本 駿玄 Shunji Yamamoto

Francesca Celine Inserto Catalan

Rafael Buan Jaculbia

Holly Walen

Yena Kim

Raymond Albert Wong

Chi Zhang

Songpol Chaunchaiyakul

Students

木村 謙介 Kensuke Kimura

今井 みやび Miyabi Imai

Chun Ouyang

Bo Yang

Maria Herminia Marallag Balgos

Esin Soy Yapici

Peter Michael Spurgeon

Yea-Shine Lee

Minhui Lee

Assistant and Part-timer

倉持 千加子 Chikako Kuramochi

清水 佳子 Yoshiko Shimizu

長谷川 志 Yuki Hasegawa

Visiting Members

山田 太郎 Taro Yamada

栄長 泰明 Yasuaki Einaga

高木 紀明 Noriaki Takagi

加藤 浩之 Hiroyuki Kato

荒船 竜一 Ryuichi Arafune

南谷 英美 Emi Minamitani

本林 健太 Kenta Motobayashi

原 正彦 Masahiko Hara

矢野 隆章 Takaaki Yano

林 智弘 Tomohiro Hayashi

片野 諭 Satoshi Katano

安 東秀 Toshu An

Michael Trenary

Hye Ryung Byon

Jaehoon Jung

Ju-Hyung Kim

Hyunseob Lim

Chi Chen

Izabela Irena Rzeznicka

Misun Hong

Ji Eon Kwon