

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

准主任研究員 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. 自己組織化有機単分子膜の構造及び電子物性を調べる
3. ナノスケール表面・界面におけるエネルギー変換機構を解明する

**キーワード：**

単分子、局所スペクトロスコーピー、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、ナノカーボン材料、表面・界面、走査プローブ顕微鏡

**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3研究項目を中心に研究を推進した。(1) 固体表面上の単一分子における電子移動現象の計測と化学反応の制御に関する研究。(2) 自己組織化有機薄膜における表面電子物性および界面での電荷移動、金属電極上のナノグラフェンにおける局所電子構造の解明および化学修飾による物性制御に関する研究。(3) 光-STMを用いた低次元ナノ材料における「光-電子」エネルギー変換研究。

**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 分子骨格と吸着構造に由来する特異な近藤効果(南谷英美, 金有洙)**

凝縮系物理における多体効果の一つ、近藤効果は金属表面上の分子においても観測される。分子ならではの効果として、近藤効果に関与する中心金属原子の電子状態が配位子場によって決定されており、そのため特定の軌道やスピン状態に由来する、理論・実験の両面で興味深い近藤効果が実現している可能性が高い。さらに、表面に吸着している分子の特長として、STMによる分子操作や化学反応によって、配位子場を変調し、近藤効果を制御することや、物理パラメータと近藤効果の関係を探ることが可能になる。これらの観点から、Au(111)面上の鉄フタロシアニン(Fe-phthalocyanine: FePc)での近藤効果について、理論・実験の共同研究を行った結果、スピン自由度に加えて軌道自由度が関与する珍しいタイプの近藤効果が生じていることを発見した。

**② Pt(111)上の窒素原子超構造とその水素化 (Liang Zhu, Michael Trenary, 金有洙)**

白金表面における窒素原子の性質は、自動車触媒コンバーターによるNO<sub>x</sub>の処理やアンモニアの触媒酸化による酸化窒素の工業生成など重要な触媒反応過程に関連するため、表面科学の分野において非常に興味深く重要なテーマである。原子窒素の水素化を赤外分光法、X線光電子分光、昇温脱離法で調べた結果によると、原子窒素膜は一部しか水素化されておらず、なぜp(2x2)-Nが完全にp(2x2)-NHへ変化しないのか、という疑問が解決されないままである。そこで我々は、先の報告のようにPt(111)上に原子窒素膜を形成し、低温走査トンネル顕微鏡を用いてp(2x2)-Nとその水素化を調査した。

**③ 酸化物-金属界面における酸化物超薄膜表面上化学反応の配位子場効果 (鄭載勲, 金有洙)**

酸化物超薄膜は、新たな次元ともいえる膜厚によって化学反応性を制御できるため、重要な不均一触媒の一つとして位置付けられている。本研究ではAg(100)に成長させたMgO超薄膜上での水分子解離反応を、界面不純物によって制御可能なことを示したものである。密度汎関数法による計算から、酸化物-金属界面の付着性は配位子場によって決まり、化学反応性とリニアな関係をもつこと、また、酸化物膜の“引き込み効果”を操作することで界面の不純物濃度を制御できることが明らかとなった。本結果は、金属基板上の酸化物超薄膜の化学反応性に対する知見を与えただけでなく、その広い応用を模索す

る重要性を投げかけるものである。

④ **トンネル電子注入による銀表面の吸着COのホッピング** (吳準杓, 上冶寛, 金有洙)

Ag(100)表面上形成した MgO 二層膜表面上の CO 分子をターゲットとして非弾性トンネル電子の注入による拡散運動を誘起し、単一分子振動スペクトルを測定した。MgO 薄膜により、CO 分子と Ag 表面との直接的な化学結合による振動エネルギーの緩和が抑制され、分子振動の寿命が長くなり、分子内エネルギー移動が増大している可能性が示唆された。

⑤ **Au(111)表面と $\pi$ 共役分子との相互作用** (金柱亨, 鄭載勲, 金有洙)

STMと密度汎関数理論(DFT)計算を組み合わせ、Au(111)上へのDBA分子の吸着に関し詳細な研究を行った。その結果、化学的に不活性な金表面上に $\pi$ 共役分子が弱く吸着する際に、軌道間の相互作用が決定的な影響を与える事を解明した。吸着の初期過程では、分子がAu(111)へ近づくとともに、分子の $\pi$ 軌道がAuのd軌道に局所的にピン止めされる“ $\pi$ -state pinning”が起こり、吸着構造だけでなく分子-Au界面における電荷移動に大きく寄与している。この $\pi$ -state pinningを伴う弱い軌道間相互作用は、横方向の相互作用や対称安定と共に作用し、規則正しい二次元分子ネットワーク形成など吸着構造を制御する上で重要な役割を果たすと考えられる。

2. **自己組織化有機単分子膜の構造及び電子物性の研究**

① **ジアリールエテン単分子膜の超構造形成機構** (清水智子, 鄭載勲, 今田裕, 金有洙)

光異性化反応によるスイッチング機能を用いた単一分子素子としての応用が注目されるジアリールエテンを金属基板に展開する方法を確立し、均一単分子膜形成機構を検証した。走査トンネル顕微鏡(STM)による観測で銅基板上ではNaClを共吸着させた場合にのみ超構造を形成することが明らかとなり、X線光電子分光および密度汎関数法(DFT)を用いた計算によりNa<sup>+</sup>イオンが超構造に含まれている可能性が示唆された。分子内電荷分布で負に偏った部分と陽イオンが相互作用し安定構造を作り出していると考えられる。本結果は、基板展開の難しい分子であっても、分子間をつなぐような相互作用が期待される物質を故意に導入すれば可能となることを示している。

② **電極表面状態のグラフェンへの染み出し効果** (竹本整司, 南谷英美, 金孝媛, 金有洙)

高い移動度を持つグラフェンは物性物理の基礎研究だけでなく半導体デバイスのチャンネル材料としても期待されている。しかしながら、チャンネル材料として用いる場合、電極や基板と接合するので、理想的なグラフェンの電子状態は変調される。そこで、我々は電極表面上のグラフェンの電子状態をDFTを用いて解析した。その結果、電極表面状態に比べてグラフェンの電子状態は真空領域で速やかに減衰することがわかった。これは、電極上のグラフェンの電子状態を実験的に得るSTM/STSの結果を解釈するさいに役立つ。

③ **Pt(111)表面上のナノグラフェンの電子状態の直接観察及び化学修飾による制御** (金孝媛, 竹本整司, 金有洙)

六角格子を持つ二次元物質であるグラフェンは、フェルミエネルギー付近の線形分散に由来した特徴的な電子状態を持つ。また、グラフェンを半導体デバイスとして利用するためにはディラックコーン付近にエネルギーギャップを作ることが重要である。そのための方法として、グラフェンのサイズ効果による量子干渉やグラフェンを化学修飾することが挙げられる。そこで、我々は有限サイズのグラフェンがPt(111)表面に形成した系をSTMにより観測することで、グラフェン上の定在波を確認した。定在波の起こる原因として、正バイアスでのみ定在波が現れること、Pt表面の欠陥がグラフェン上でも観測されることからPt表面状態が大きく寄与していることが分かった。また、我々はグラフェンの電子状態をコントロールするために水素化グラフェンを作成した。STMによる観測から、水素の吸着サイトの同定に成功した。

3. **光-STM/NCAFM装置を用いた「光-電子」エネルギー変換研究**

① **GaAs(110)表面におけるエネルギー散逸** (今田裕, 清水智子, 金有洙)

表面や界面でのエネルギー散逸は、各種デバイス(FETや太陽電池など)の発熱問題や動作効率に直結する重要な現象である。本研究の目的は、原子レベルでの測定から、表面におけるエネルギー散逸の新しい知見を得ることである。原子分解能をもつ発光測定手法である、STM発光分光を用いて、p-type GaAs(110)に電子を注入した際の発光を測定した。STM測定と同時に測定した発光強度像には、原子レベ

ルの細かな発光の強弱（最大48%の強度差）が観測された。GaAs(110)のC3表面状態に電子を注入すると発光が弱くなるということから、C3状態に注入された電子は、48%以上の確率で非発光性再結合を起こし表面上でエネルギーを失うことを実験的に明らかにした。また、表面近くに存在するドーパントZnによる電子捕獲も高い確率で起こり、その確率は、印加電圧とZnの位置する深さに強く依存することがわかった。

② **H2Pc分子の単分子エレクトロルミネッセンス**（今田裕，今井みやび，清水智子，金有洙）

分子内でのエネルギー変換や、分子間のエネルギー移動を研究するため、単一分子レベルでのSTM発光分光に着手した。今回我々は、Ag(111)上に成長させたNaCl絶縁超薄膜を基板として用い、吸着した孤立H2Pc分子からの発光を観測することに成功した。発光は分子軌道にキャリアを注入する事で起こるエレクトロルミネッセンスであり、発光スペクトルには分子振動に由来する鋭いピークが多数みられた。また分子中心の二つのH原子を選択的に脱離させることにより、分子発光の性質が変化することも見出した。

-----  
**Key Sentence :**

1. Investigate electronic properties of materials at nano-scale
2. Explore single molecule chemistry
3. Develop local spectroscopy of biomolecular systems

**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 probe microscopy/spectroscopy 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 investigated local electronic structures of carbon nanotubes and nano graphenes on metal electrode surfaces and tuning their electronic properties by chemical modification. Recently, 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 surfaces of metals and metal oxides**

① **Novel Kondo effect in a single molecule emerging from the combination of adsorption and molecular symmetry** (Emi Minamitani, Yousoo Kim)

The Kondo effect is one of the universal many-body effects arising from the interaction between the localized spin and itinerant electrons. The existence of the Kondo effect has been observed in various systems. Recently, scanning tunneling spectroscopy observations have revealed that the magnetic molecules placed on metal surfaces are also the candidate of the Kondo system. A single molecule on a metallic surface is one of intriguing materials in which the Kondo effect occurs. Recently, we found that the novel type of Kondo effect originates from both spin and orbital degrees of freedom emerges in Fe-phthalocyanine molecule on Au(111). The origin of this Kondo effect is local symmetry arising from the combination between molecular framework and adsorption geometry. These results indicate the possibility to construct unique many-body electronic and spin states at surface by utilizing molecular characteristic.

② **Nitrogen atom superstructure and hydrogenation on the Pt(111)** (Liang Zhu, Michael Trenary,

### **Hyo Won Kim, Yousoo Kim)**

The properties of nitrogen atom on a platinum surface are of great interest and importance in surface science as they are relevant to several important catalytic processes, such as  $\text{NO}_x$  reduction by automotive catalytic converters and industrial synthesis of nitric oxide through the catalytic oxidation of ammonia. Studies on the hydrogenation properties of atomic nitrogen using RAIRS, XPS and TPD indicate that only a fraction of the nitrogen layer can be hydrogenated. The puzzle that the p(2X2)-N overlayer cannot be completely converted to a p(2X2)-NH overlayer remains unsolved. Therefore with the procedures provided by previous studies, we produced a well-ordered overlayer of atomic nitrogen on Pt(111) and investigated the surface structure of p(2X2)-N and hydrogenation of it with low temperature scanning tunneling microscopy.

#### **③ Ligand field effect at oxide-metal interface on the chemical reactivity of ultrathin oxide film surface (Jaehoon Jung, Yousoo Kim)**

Ultrathin oxide film is currently one of the paramount candidates for a heterogeneous catalyst, because it provides an additional dimension, i.e., film thickness, to control chemical reactivity. We demonstrate that the chemical reactivity of ultrathin MgO film grown on Ag(100) substrate for the dissociation of individual water molecules can be systematically controlled by interface dopants over the film thickness. Density functional theory calculations revealed that adhesion at the oxide-metal interface can be addressed by the ligand field effect and is linearly correlated with the chemical reactivity of the oxide film. In addition, our results indicate that the concentration of dopant at the interface can be controlled by tuning the “drawing effect” of oxide film. Our study provides not only profound insight into chemical reactivity control of ultrathin oxide film supported by a metal substrate but also an impetus for investigating ultrathin oxide films for a wider range of applications.

#### **④ Tunneling electron-induced hopping motion of CO (Junepyo Oh, Kan Ueji, Yousoo Kim)**

We have investigate that the energy distribution process of vibrational excited CO molecule by the tunneling electrons from the tip of scanning tunneling microscopy (STM) on the silver surface. Generally, the hopping phenomenon that CO molecules move to neighboring metal atoms in a vibrational energy relaxation process shows a remarkable probability change near the energy of its internal stretching mode. However, we found that the hopping barrier of CO from the silver surface is positioned near 70 meV which were much lower than the energy of internal stretching mode (260 meV). This result suggests that the energy distribution mechanism of CO on the silver surface different from other metal.

#### **⑤ Interaction between Au(111) and a $\pi$ -conjugated molecule (Ju-hyung Kim, Jaehoon Jung, Yousoo Kim)**

A detailed study of DBA/Au(111) by combining STM with DFT successfully proved a decisive contribution of the orbital interaction to weak adsorption of a  $\pi$ -conjugated molecule on the noblest Au surface. When the molecule comes to the Au(111) surface, local pinning of molecular  $\pi$ -states to Au d states occurs at the initial adsorption process. The weak orbital interaction being accompanied by the  $\pi$ -state pinning strongly affects not only the adsorption geometry but also charge transfer at the interface between  $\pi$ -conjugated molecule and the noblest Au surface. Such orbital interaction promises to play a significant role in the determination of adsorption geometry, which is effective enough to form highly ordered 2D molecular network combined with lateral interaction and symmetric stability.

## **2. Fabrication of low-dimensional molecular structure**

### **① Formation mechanism of monolayer diarylethene superstructure (Tomoko Shimizu, Jaehoon Jung, Hiroshi Imada, Yousoo Kim)**

Diarylethene shows a switching phenomenon based on its photo-isomerization reaction, and thus it is considered to be applicable to single molecular devices. We have found a way to fabricate a homogeneous monolayer film on a metal surface, and investigated the mechanism of superstructure formation. Scanning tunneling microscopy (STM) has revealed that the superstructure is formed on Cu(111) only when the diarylethene is co-deposited with NaCl. X-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory (DFT) based calculations suggest incorporation of  $\text{Na}^+$  ions in the superstructure. Interaction between slightly negatively charged portions of the molecule and cation could be a key to stabilize the molecular packing structure. This result indicates that introduction of species that is expected to bind molecules is one way to fabricate ultra-thin film of a molecule of interest.

### **② Hybrid interface state at interface between graphene and metal surface (Seiji Takemoto, Emi Minamitani, Hyo Won Kim, Yousoo Kim)**

Due to high carrier mobility, graphene are counted on channel material for semiconductor devices. But, ideal electronic structures of graphene are modulated by the contact with electrodes or substrates in

the devices. To understand behavior of electrons in graphene grown on metallic electrodes, we have calculated the electronic structures of graphene on metallic electrodes by DFT calculation. As a result, wave functions of graphene immediately decay than it of metallic electrodes in the vacuum region. These results give understanding against experimental results which are local density of state of electron in graphene grown on metallic electrodes using STM/STS.

③ **Investigating and controlling electronic structure of nano graphene on Pt(111) (Hyo Won Kim, Seiji Takemoto, Yousoo Kim)**

Graphene, a single atomic layer of graphite with an sp<sup>2</sup> bond structure, is fascinating two-dimensional (2D) material because its electron transport characteristics differ from other 2D electronic systems due to the linear energy dispersion relation around the charge neutral point in the electronic band structure. An important issue in the use of graphene as a channel material for electronic devices is increasing the band gap. Although graphene is a gapless semiconductor, there are methods for controlling band gap, such as size effect and chemical modification. We observed the standing wave in nano-graphene adsorbed on a Pt (111) surface using Scanning Tunneling Microscopy (STM). The Pt surface state affects to origin of standing wave, because of, the wave is observed at positive sample bias and defects of Pt surface are observed on graphene. Also, we made hydrogenated Graphene adsorbed on Pt(111) for controlling electronic structure of graphene. We succeeded at confirming the adsorption site of hydrogen on graphene.

**3. Energy conversion study by use of a photon-STM-NCAFM system**

① **Energy dissipation on GaAs(110) surface (Hiroshi Imada, Tomoko Shimizu, Yousoo Kim)**

Energy dissipation on surfaces or at interfaces degrades the performance of devices such as solar cell, field effect transistor and so on. The purpose of this study is to obtain novel insights into energy dissipation at GaAs(110) surface from atomic level light emission measurements using a technique, scanning tunneling luminescence. Photon intensity maps simultaneously measured with STM topographic images show atomically fine distributions. A reduced luminescence intensity was observed when the electrons were injected mainly into C3 surface state of GaAs(110). It is 48 % weaker than that of the most intensive spot where the electrons were injected mainly into the bulk conduction band. This means that the electrons in C3 surface state lose their energy on the surface with a probability of more than 48 %. Moreover it is clearly shown that electrons are captured by doped Zn atoms which locate in a near surface region, and the capture rate is depend strongly on the applied bias voltage and the depth where the dopant atom locates.

② **Single-molecule electroluminescence of an H2Pc (Hiroshi Imada, Miyabi Imai, Tomoko Shimizu, Yousoo Kim)**

In order to investigate intra-molecular energy conversion or inter-molecular energy transfer, we started scanning tunneling luminescence (STL) spectroscopy study of a single organic molecule. We succeeded in observing STL from a single H2Pc molecule using NaCl ultrathin insulating films grown on a Ag(111) surface as substrates. Electroluminescence was induced by carrier injection into molecular orbitals, and the luminescence spectra show many sharp peaks which should originate from molecular vibrations. In addition, it was found that luminescence property of a single molecule can be controlled by selective desorption of H atoms from H2Pc.

***Principal Investigator***

金 有洙      Yousoo Kim

Sylvain Clair  
Hossain Z. MD.***Research Staff***

湊 丈俊      Taketoshi Minato

清水 智子      Tomoko Shimizu

今田 裕      Hiroshi Imada

南谷 英美      Emi Minamitani

鄭 載勳      Jaehoon Jung

吳 准杓      Junepyo Oh

林 賢燮      Hyunseob Lim

***Students***

金 柱亨      Ju-Hyung Kim

竹本 整司      Seiji Takemoto

朱 丽萍      Liping Zhu

梁 賢眞      Hyun Jin Yang

今井みやび      Miyabi Imai

朴 嫻延      Juyeon Park

梁 竹      Zhu Liang

上治 寛      Kan Ueji

***Assistant and Part-timer***

清水 佳子      Yoshiko Shimizu

David Wayne Chapmon

***Visiting Members***

湊 丈俊      Taketoshi Minato

栄長 泰明      Yasuaki Einaga

加藤 浩之      Hiroyuki Kato

宗像 利明      Toshiaki Munakata

岩谷 克也      Katsuya Iwaya

渡辺 剛志      Takeshi Watanabe

本林 健太      Kenta Motobayashi

高木 紀明      Noriaki Takagi

荒船 竜一      Ryuichi Arfune

Michael Trenary