

令和元年6月23日現在

機関番号：55501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04939

研究課題名(和文) グラフェン/SiC表面及び界面におけるイオン液体分子の挙動制御技術の開拓

研究課題名(英文) development of control technique for behavior of ionic liquid molecules at graphene/SiC surface and interface

研究代表者

碓 智徳 (IKARI, Tomonori)

宇部工業高等専門学校・電気工学科・教授

研究者番号：40419619

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：有機分子(イオン液体(IL))のための実験環境の整備と有機分子の挙動を制御するための実験を行った。実験環境の整備として、飛行時間差型準安定原子源の開発と試料準備(IL等の有機材料蒸着)室の構築を行った。SiC基板では、加熱温度に伴ってグラフェンや幾つかの再構成表面を形成する。これらの表面に対して異種原子を導入することで、基板表面の電荷を制御した。表面構造や表面電荷が有機分子の振舞に与える影響を調べた。主な分析手法として、表面構造を低速電子線回折により観察し、電子状態を準安定原子誘起電子分光により観測した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラフェン及びSiC再構成表面への異種原子導入による局所的な電荷の制御や最表面構造による有機分子(イオン液体(IL)等)の配向等の振舞を制御できれば、エネルギー貯蔵デバイスの高効率化や微細化へ貢献できる。表面の水素化や酸化に関する知見は、表面の特徴を利用したデバイス開発において、非常に重要である。特に酸化については、アルカリ金属触媒を用いることで、従来のプロセスよりも低温で高効率に良質な膜を形成することが出来る。また、飛行時間差型準安定原子源の開発により、表面上の原子や有機分子による構造を傷つけることなく、最表面から真空側に浸み出した局所的な電子状態の観測を実現した。

研究成果の概要(英文)：We have carried out the preparation of experimental setup for organic molecules (ionic liquids: IL) and the experiments for controlling behavior of organic molecules. In the preparation of experimental setup, we performed the development of metastable atom source with time of flight system and construction of sample preparation chamber with evaporators for organic molecules. Graphene or some reconstructed surface were formed on SiC substrate with annealing temperature. The electric charges at substrate surface were controlled by introducing different kind of atoms to these surface. We observed the influence of the surface structure and electric charge to behavior of organic molecules. In this research, mainly experimental techniques were low energy electron diffraction (LEED) for the observation of surface structure and metastable atom induced electron spectroscopy (MIES) for measurement of electronic structure.

研究分野：表面・界面物性

キーワード：表面・界面物性 グラフェン SiC 準安定原子誘起電子分光法 イオン液体

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

イオン液体(IL)は、不揮発性・不燃性、高イオン伝導度など従来の液体分子にはないユニークな特徴を有しており、特に安全面に優れたエネルギー貯蔵デバイス(電気二重層キャパシタやリチウムイオン電池)用の電解質材料として期待されている。また、電極材料としては、グラファイト系材料が検討されている。しかし、電極付近でのIL分子の振舞は明らかになっておらず、従来の電池で使用される電解質水溶液とは異なった振舞をする可能性がある。申請者は、イミダゾリウム系イオン液体を液滴したAu基板表面を様々な分光法を用いて測定した。その結果、ILの構成分子による配向性の存在を示した[T. Ikari et al., e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. 8 (2010) 241-245]。このIL分子間の作用や振舞を解明し、分子配向を外的要因により制御することで、エネルギー貯蔵デバイスの高効率化或いは多様な分野に向けたデバイス開発の一助になると考えた。また、現状のILに関する分析手法として、X線や電子線を用いた観察例があるが得られる情報の多くが固体側のものであり、液体-固体界面、気体(真空)-液体界面(表面)の電子状態を得る有効な手法は確立されていない。さらに、X線を照射した際に、時間経過に伴う入射粒子による表面状態への影響があることが分かっている[A. Keppler et al., Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 13 (2011) pp. 1174-1181]。そこで、ヘリウム準安定原子(He<sup>\*</sup>)を入射粒子とし、速度(飛行時間)により区分することで「表面」或いは「界面」で発現する詳細なILの物理解明の有効な手段になりえると考えた。

### 2. 研究の目的

次世代エネルギー貯蔵デバイス開発への貢献を目指して、グラフェン表面上のイオン液体(IL)分子の振舞と電荷輸送について、電子状態の見地から解明し、固体-液体界面及び液体-気体(真空)界面(表面)におけるイオン液体に関する新たな物理の確立を目的とした。そのため、液体中の分子構造を変化することなく観測可能且つ極端に表面敏感である飛行時間差型準安定原子誘起電子分光法(ToF-MIES)の適用を試み、高出力な準安定原子源及び高分解能な計測システムの開発に取り組んだ。さらに、基板(固体)最表面へ異種原子挿入などの外的要因による表面電荷状態の制御方法を構築し、IL分子等の有機分子を吸着することで、表面電荷によるそれらの分子配向の制御技術の確立を目指した。

### 3. 研究の方法

液体-気体界面或いは液体-固体界面におけるイオン液体分子の物理を確立するという目的を達成するために、(1)観測環境整備として飛行時間差型準安定原子源の開発と試料準備(IL等の有機材料蒸着)室の構築を行った。次に、イオン液体を含む有機分子の外的要因による配向制御を試み(2)不活性表面における最表面の電荷制御、(3)SiC基板の加熱温度に伴う表面構造を制御した活性表面におけるIL分子挙動の観測の事前研究に取り組んだ。

表面の電荷状態によるIL分子等の有機分子に与える影響を観測する上で、一元的な描像を得るために、不活性表面をとる試料として単一で自由な表面電荷の形態をとることができるグラフェン表面を選んだ。グラフェンは、SiC基板を高温加熱することで基板上に形成される。この表面或いは界面に異種原子を導入することで、正負の極性を制御することができると考えた。また、SiC表面は加熱温度に伴い、複数の再構成表面を形成することから活性表面として(1×1)、(3×3)、(3×3)構造を選び、各構造に伴う異種原子や有機分子の振舞を調査した。異種原子として、酸素及び水素(ガス及び原子状態で導入)を選んだ。さらに、異種原子吸着を促進するためにアルカリ金属原子による触媒効果を期待して、セシウム(Cs)及びカリウム(K)を前吸着した実験も行った。

(2)、(3)では、最表面局所電子状態と表面電荷状態について、本研究で開発した直流放電による高出力な準安定原子源とHe<sup>\*</sup>やphoton等の入射粒子の飛行時間差で分離を可能にした計測システムを用いた準安定原子誘起電子分光法(MIES)で観測した。さらに、表面構造を低速電子線回折法(LEED)や走査型トンネル顕微鏡(STM)により観察し、電子状態のその他の観測手法としてX線光電子分光法(XPS)や紫外光電子分光法(UPS)や反射電子エネルギー損失分光法(REELS)等で観測した。

### 4. 研究成果

#### (1)観測環境整備

##### 飛行時間差型準安定原子源の開発

MIESは、各表面或いは界面の構造や吸着原子及び分子構造を非破壊で観測可能であり、極端に表面敏感な手法である。準安定原子源では、カソード形状を円筒型とし、ガス噴出口にノズル-スキマー型を採用し、さらに放電開始を容易にするためにタンタル製の間電極を設けた。その結果、直流放電では高出力な準安定原子ビームを生成でき、短時間測定が可能となったため、構造変化しやすい活性表面観測において非常に有効である。また、飛行時間差による計測を可能とするシステム設計を行った。

##### 試料準備(IL等の有機材料蒸着)室の構築

IL等の有機分子蒸着による真空環境の汚染の影響により、チャンパー内の電子部品が劣化する。そのため、測定室と試料準備室を分離した。試料準備室には、有機材料用蒸着源や再構成表面を形成するためのSi蒸着源を設置した。試料ホルダーは、蒸着から液滴までの幅広い膜圧

においてチャンバー内に IL 分子が飛散しないような設計とし、加熱機構も備えることで基板温度依存による IL 分子の挙動も測定可能なシステムを構築した。また、真空環境下での試料輸送を実現した。

#### (2)不活性表面における最表面の電荷制御

異種原子吸着或いは挿入による不活性表面(グラフェン/SiC)での最表面における電荷状態の制御を目指した。異種原子として水素(H)と酸素(O)を選び、それぞれをガス或いは原子状態でグラフェン層を形成した SiC 表面に室温で曝露した。また、異種原子の吸着或いは挿入において、触媒効果をもたらすアルカリ金属(Cs)を前吸着し、酸素を導入することによる表面電荷状態の制御についても試みた。参考のために、高配向性熱分解グラファイト(HOPG)基板でも同様の実験を行った。

##### 水素及び酸素曝露したグラフェン/SiC 表面

ガス状では各分子共にほとんど表面上に吸着しなかったが、原子状では MIES スペクトルより表面上への吸着を確認できた。表面電荷状態についても非常に僅かな変化であったことから室温ではグラフェンと SiC 界面へのインターカレーションではなく、表面上に吸着したことが分かった。

##### 酸素曝露したアルカリ金属/グラフェン/SiC 表面

アルカリ金属を前吸着した際に、MIES スペクトルの低エネルギー側のカットオフが 3[eV]程度シフトした。これは、表面電荷が大きく負性となったことを示している。この表面に酸素を曝露すると、カットオフが逆にシフトしたことから正性に向けた振舞をした。さらに基板加熱することで、表面からの異種原子の脱離に伴う電荷状態の変化を確認した。以上のことから、表面の酸化或いはアルカリ金属吸着による表面電荷状態の制御の可能性を掴めた。

#### (3)活性表面における最表面の電荷制御

活性表面として、各 SiC 再構成表面( $1 \times 1$ ), ( $3 \times 3$ ), ( $3 \times 3$ )構造)に対して、(2)と同様にそれぞれの異種原子(H, O, Cs, K)を吸着し、構造及び電子状態的見地からの評価を行った。再構成表面の中でも Si-rich な表面構造では、グラフェン表面よりも異種原子が吸着しやすかった。ここでもアルカリ金属を前吸着した表面では、僅かな酸素曝露量で酸化が促進されており、膜質も触媒金属の有無によって異なるものであった。さらに、各異種原子による吸着サイトの検討を行い、最表面における電荷状態の制御の可能性を掴めた。現在は、(2)での結果も含み論文投稿の準備を進めている。

#### (4)不活性及び活性表面における IL 分子挙動の観測の事前研究

グラフェンを含んだ各 SiC 再構成表面に対して、IL 分子挙動の観測の事前研究として粉末状の有機材料である金属フタロシアニン分子(MePc)を用い、表面構造における有機分子の配向制御の可能性を掴んだ。ここでは、亜鉛と銅の 2 種類の異なる中心金属を配した分子(ZnPc, CuPc)を選び、基板表面構造と中心金属分子の違いによる分子挙動を観測した。

IL 分子蒸着はアルキル鎖長の異なる 2 種類の IL ([EMIm]Tf2N, [HMIm]Tf2N)を選び、現在、取り組んでいるところであり、これまでに観測したイミダゾリウム系 IL 吸着したマイカ表面での結果との比較を行い、今年度中の論文投稿を目指す。

#### 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 7 件)

- [1] 田中晶貴, 飯田涼, 柏谷拓実, 渡邊拓斗, 平山楓, 田中悟, 内藤正路, 碓智徳, 「準安定原子誘起電子分光法による O/Cs/SiC( $3 \times 3$ )表面の電子状態測定」, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019 年
- [2] 碓智徳, 「MIES による異種原子吸着した SiC 再構成表面上の電子状態観測」, 第 11 回九大 2D 物質研究会, 2019 年
- [3] R. Iida, M. Tanaka, K. Hirayama, K. Muraoka, S. Kuroki, S. Tanaka, M. Naitoh, T. Ikari, "Initial oxidation process of the alkali metals adsorbed 4H-SiC surface studied by metastable atom induced electron spectroscopy", 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) & 26th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM26), 2018 年
- [4] 田中晶貴, 飯田涼, 平山楓, Visikovskiy Anton, 田中悟, 内藤正路, 碓智徳, 「SiC( $3 \times 3$ )表面における酸素と Cs 吸着に関する研究」, 平成 30 年度日本表面真空学会 九州支部学術講演(九州表面・真空研究会 2018), 2018 年
- [5] K. Hirayama, R. Iida, T. Nakamura, T. Kajiwara, S. Tanaka, M. Naitoh and T. Ikari, "Electronic structure of Oxygen and Cesium co-adsorption on 6H-SiC(0001)-( $6 \times 3 \times 3$ )R30° surface studied by MIES", The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), 2017 年

- [6] 碓智徳, 平山楓, 中村拓人, 村岡幸輔, 田中悟, 黒木伸一郎, 内藤正路, 「アルカリ金属及び酸素吸着した SiC(0001) (6 3×6 3)R30° 表面の電子状態」, 平成 29 年度九州表面・真空研究会 2017(兼第 22 回九州薄膜表面研究会), 2017 年
- [7] 中村拓人, 平山楓, 村岡幸輔, 石井純子, 黒木伸一郎, 田中悟, 内藤正路, 碓智徳, 「MIES による酸素吸着した Cs/6H-SiC(0001) 表面の電子状態観測」, 日本物理学会 第 72 回年次大会 (2017 年), 2017 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6 . 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名 : 内藤正路

ローマ字氏名 : Masamichi Naitoh

所属研究機関名 : 九州工業大学

部局名 : 大学院工学研究院

職名 : 教授

研究者番号 (8 桁) : 60264131

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。