

MERIT 長期海外派遣 活動報告書

新領域創成科学研究科物質系専攻
博士課程 1年 今井 みやび

MERIT 長期海外派遣プログラムを利用し、カナダのモントリオールにある McGill 大学に 3 か月間滞在し、研究活動を行った。今回、私は二つの理由から本プログラムに応募した。①私の研究分野において専門性の高い研究室に滞在し、最先端の知識、及び新たな実験技術を習得することで博士課程での研究をより多様な角度から深めること、②語学力の向上や文化的・習慣的違いの理解など、将来海外で活躍するために必要な素養を身に着けることである。これらの希望を叶えられるように滞在先研究室を探した。滞在したのは McGill 大学の Peter Grütter 研究室である。こちらの研究室は私の研究分野において非常に有用な観測手法である原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) の権威である上、McGill 大学というインターナショナルスクールに属するため、様々な国の人々と交流する機会に溢れている場所であった。

まずはじめに、一つ目の目標“実験技術の習得”に関連して私の研究内容について述べたいと思う。私の研究テーマは励起分子間の相互作用である。光照射などにより有機ドナー・アクセプター分子界面で励起される電子は、励起状態における分子間相互作用を通じて移動し、界面双極形成する。この励起電子の移動プロセスの解明と制御は新たな化学反応経路の開拓や有機太陽電池高効率に必須である。私は励起電子の移動効率を決定する要因として、ドナー・アクセプター分子間の距離や接触位置などモルフォロジーに注目している。有利なモルフォロジーを決定することは、官能基付加などによる分子配向制御と組み合わせることによって、光化学反応生成物の収率向上や有機太陽電池高効率化ブレークスルをもたらすと期待されるからだ。ミクロスコピックな視点から、励起状態におけるドナー・アクセプター分子界面での励起電子の移動機構を解明するため、走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope: STM) と AFM を用いようと考えている。STM に関しては、これまでに走査トンネル分光法 (Scanning Tunneling Spectroscopy: STS) という手法で単一分子の電子状態を観測してきた。この手法を用いて電荷移動に伴う分子準位シフトを測定したい。一方、AFM に関してだが、AFM を用いたケルビンプローブ法 (Kelvin Probe Force Microscopy: KPFM) により電子移動に伴う界面での電荷分布の変化を観測したい。しかし、これまでに分子レベルでこのような観測の成功例はほとんどなく、観測技術を世界最高水準に引き上げる必要がある。そこで、KPFM を用いたドナー・アクセプター界面の光誘起電荷移動の研究に関して先行する Peter Grütter 研究室に滞在しながら技術を習得し、日本で発展させた後、上述の系に応用しよう



図 1 National Park 山頂での写真

と考えた。

滞在期間中には、主に3つの実験を行った。まず、金属の被覆率の異なる様々な AFM 探針（カンチレバー）の Quality Factor 計測を簡便な AFM を用いて行った。これは、AFM という機械に慣れるためである。次に、KPFM の練習として、比較的観測の容易なフラッシュメモリをサンプルとし、超高真空下の Noncontact-AFM を用いてその表面構造と局所仕事関数を可視化した。図2に観測結果を示す。(a)はフラッシュメモリの表面構造を表す AFM 像、(b)は局所仕事関数の空間分布を表す KPFM 像である。(a)と(b)は同時に観測した。AFM 像から、フラッシュメモリは平坦な表面上に周期的に帯状のレイヤーが配列した構造であることが分かった。一方、KPFM 像では、AFM 像内で確認された各帯内に四角い輝点がほぼ周期的に配列していることが確認できる。この四角い輝点は AFM 像には存在しない。このことは、構造上は均一に見える帯内に、仕事関数の異なる領域がほぼ周期的に存在することを示している。表面構造を示す AFM 像では四角い輝点を確認できなかったことから、表面ではなく内部に存在する浮遊ゲートに由来すると結論づけた。また、四角い輝点が形成する周期構造において、ところどころ輝点が存在しない部位があった。これは、浮遊ゲートのチャージ状態に由来するのではないかと考えられる。フラッシュメモリでは浮遊ゲートに電荷を閉じ込めることでデータを記録するが、閉じ込められた電荷が形成する電場により局所仕事関数が変化する。この KPFM 像では電荷が閉じ込められた浮遊ゲートのみが可視化できたのであろう。これは KPFM を用いて、フラッシュメモリ内に記録されたデータを読み出せる可能性を示唆し

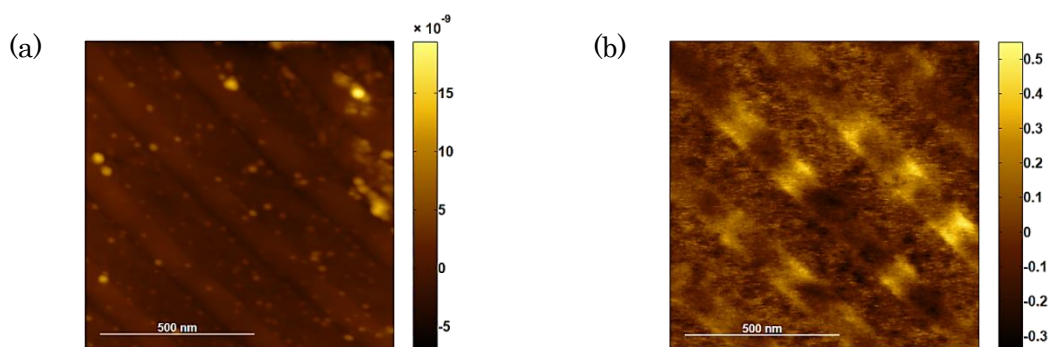


図2 (a) フラッシュメモリの AFM 像 (試料表面の凸凹を表す)
(b) フラッシュメモリの KPFM 像 (局所仕事関数を表す)

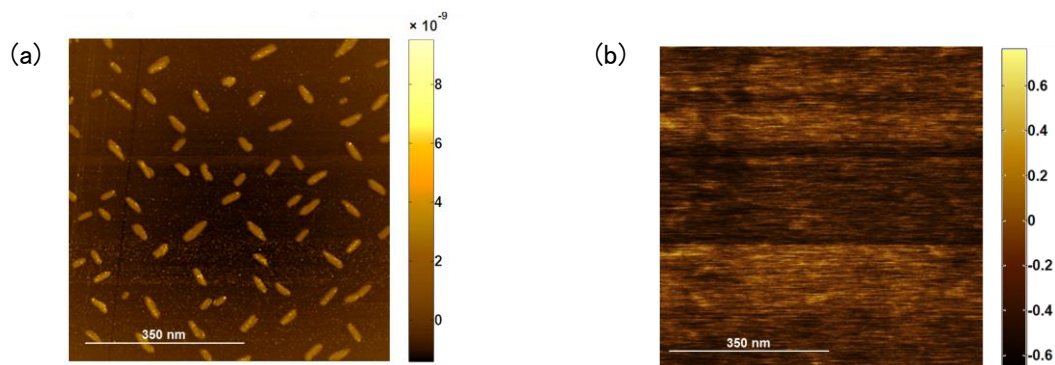


図3 (a) Pentacene/KBr の AFM 像 (試料表面の凸凹を表す)
(b) Pentacene/KBr の KPFM 像 (局所仕事関数を表す)

ている。最後に、KPFM を有機分子系に応用した。ドナー型の有機分子である Pentacene を KBr 単結晶表面上に蒸着し、KPFM を行った。得られた像を図 3 に示す。今回の実験では、1 種類の分子のみ扱ったが、日本に帰った後にはドナー型とアクセプター型の 2 種類の分子を用いたい。両分子膜の粒界をドナー・アクセプター界面とみなし、そこで KPFM を行う。また、今回は基底状態の分子において KPFM を行ったが、日本では分子を励起した状態で測定を行う。また、同時により高い空間分解能での観測を目指す。

次に 2 つ目の課題について述べたいと思う。二つ目の課題を達成するためには 3 か月という期間は短すぎると感じた。まず、語学力に関して。私の日本の研究室には多くの外国人がいるため、これまで日常的に英語を使ってきたが、カナダで生活するためにははるかに高い語学力が必要とされた。日常会話はとても速い上、省略や辞書にも載っていないようなこなれた表現に溢れていたため、初めはコミュニケーションにとっても苦勞した。最終的に、語学力、特にリスニング力はかなり強化されたものの、複数人で対等にディスカッションをするには今後も努力が必要である。しかし、今回の経験を通じて少なくともどれくらいの語学力が必要なのか、今後どのような努力をすればよいのか知ることができた。次に文化的な違いを知ることに関して。国や地域により文化が異なり、そこで生まれ育った人々の標準的な考え方や行動様式にはやはり違いがあるように思えた。些細な日常生活にそうした違いが点在しているため、日常生活をととても新鮮に感じたし、異なる考え方の人たちと議論しながら実験をするのは大変楽しく、実りあるものであった。また、そうした異なる考え方や行動様式を知ると自分自身を再認識し、その在り方を考え直すきっかけとなった。しかし、付き合いを深めていくにつれ、お互いに誤解をしたり、時に考え方の大きな違いが露わになって衝突したりすることもあった。お互いの違いを克服し、よりよい関係を築くためにはもう少し時間が必要だと感じた。

留学生生活を思い返すと本当に有意義で楽しいものであった。もちろん始めはうまくコミュニケーションのとれない上、気軽に頼れる友人もいない環境で生活をしていくことに不安やストレスを感じた。しかし、困難にぶつかるほど自身の成長を感じられたし、次第に心から話合える友人もできた。最終的には海外で生活していく自信がつき、帰国するのをとても寂しく感じた。このような素晴らしい経験ができたのは、私の留学を許可してくださった MERIT と McGill 大学の Peter Grütter 教授のお蔭に他ならない。この場を借りてお礼申し上げたい。



図 4 ホームパーティーにて



図 5 極寒の地、カナダの冬

Stay in McGill University

Graduate School of Frontiers Science of Material Sciences

Doctoral Course Miyabi IMAI

I decided to participate in this program for two reasons; first is to step up my research by staying a highly-professional laboratory in my research field and then acquiring most-advanced knowledge and new experimental technique. Second is to develop my capability to be a person of the world by improving language skill and overcoming cultural differences. It was Peter Grütter laboratory in McGill University in Canada which fulfills these requirements, since the laboratory is an authority on Atomic Force Microscope (AFM) which is a very useful tool in my field, and provides plenty of opportunities to meet people from many countries since McGill University is International School.

At first, I would like to mention the study of mine. The topic of my study is the interaction between excited molecules at donor – acceptor interfaces. Excited electrons at the interface are transferred from the donor to the acceptor and induce interfacial dipole. Clarifying and controlling this “electron transfer process between excited molecules” are crucial to achieve the generation of new chemical reaction cycles and the development of high efficiency organic solar cells. Among many factors which determine the efficiency of electron transfer, I focus on the morphology at the interface, such as intermolecular distance and intermolecular contact points. The information gained from the interfacial morphology which is subject to electron transfer will provide a breakthrough in efficiency of organic solar cell. In order to gain insight into the excited electron transfer process at donor – acceptor interface from a microscopic perspective, I use two instruments; Scanning Tunneling Microscope (STM), and Atomic Force Microscope (AFM). These Scanning Probe Microscopes provide the information on physical properties and interfacial morphology at the atomic level. Therefore, I will examine the morphology at donor – acceptor interface using STM and AFM. During master course, I deal with STM to investigate electronic states of single molecules. I will apply this method to donor – acceptor interface and observe the shift of electronic states as a result of charging induced by excited electron transfer. I would like to use Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM) which is an



Fig.1 Picture taken at the National Park

extension of AFM to observe the change in the magnitude of interfacial dipole moment by excitation for various samples. However, there are few papers succeed to measure KPFM at molecular scale. Therefore I must acquire the world's most advanced experimental technique to obtain high resolution KPFM images. That is why I decided to visit Peter Grütter laboratory to learn it.

In this laboratory, I did three kinds of experiments. At first, as an introduction of AFM experiment, I clarified the metal coverage dependence of quality factor of AFM cantilever using a simple AFM in low vacuum. Then, I observed topographic images (AFM images) and local work function images (KPFM images) of a flash memory using Noncontact-AFM under ultrahigh vacuum condition. This was a practice for KPFM measurement because flash memory is easier sample to measure KPFM signals than molecular films. I would like to briefly explain the results in figure 2. Figure 2 (a) is the topographic image and (b) is the local work function image of the sample. I obtained both (a) and (b) images at the same time. In the image (a) I found the periodical stripe pattern. On the other hand, in the image (b) I found not only stripe but also square pattern which I could not find in the image (a). This result indicates there are the areas where the work function is different from other area on each strip almost periodically. Since I could not find this square pattern in the image (a), topological image, this

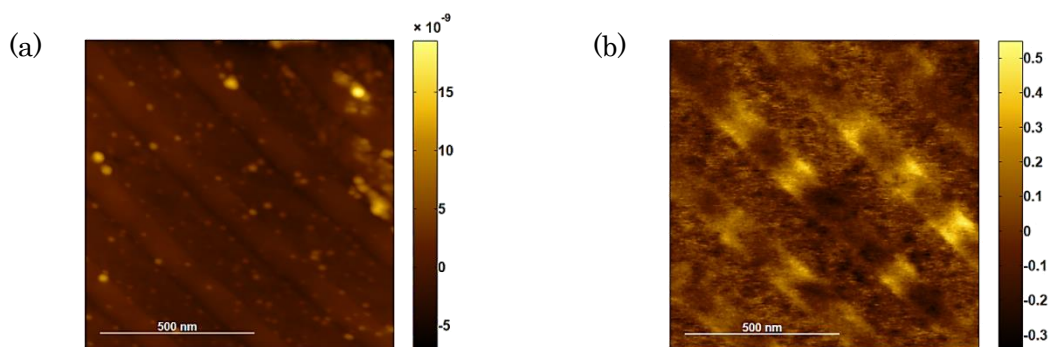


Fig. 2 (a) AFM image (Topographic image) of a flash memory
 (b) KPFM image (local work function image) of a flash memory

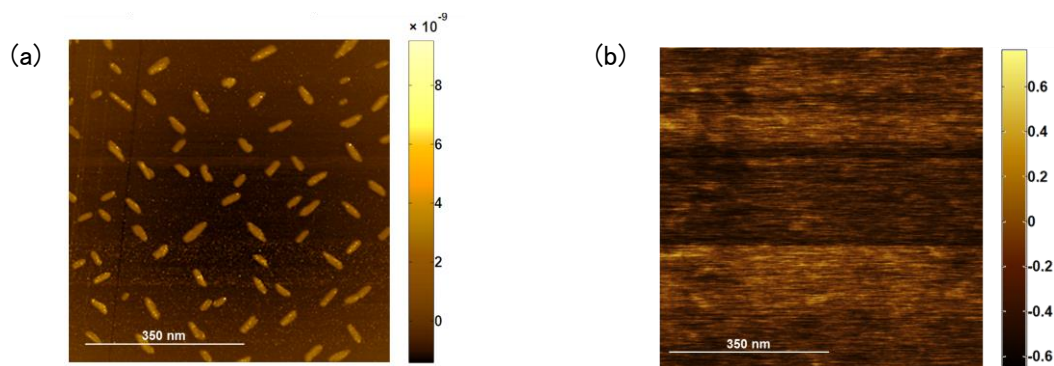


Fig. 3 (a) AFM image (Topographic image) of Pentacene/KBr
 (b) KPFM image (local work function image) of Pentacene/KBr

pattern must result from floating gates which locate under the surface. The squares existed almost periodically but there were some parts where the square was expected to be but did not. This may relate to charge states of floating gates. Flash memories are used to save data by storing electrons to floating gates, which are electrically isolated. These isolated electrons generate electric fields and the fields have influence on local work function which KPFM can visualize. Therefore, the squares in the KPFM image (b) seem to be floating gates having electrons. This result suggests the possibility to read the information written in flash memories using KPFM. At last, I applied this technique on molecular system. I used donor type organic molecule, Pentacene. I deposited Pentacene on a KBr single crystal and performed KPFM measurement. Figure 3 (a) and (b) are the images of this sample. This time, I performed KPFM measurement over grand state molecule. In Japan, I would like to measure KPFM signal at the grain boundary of donor and acceptor molecular islands, that is donor - acceptor interface , when the molecules are excited.

Next, I would like to tell you about the second goal. Three months was too short to achieve the second goal from two standing points. First is language skill. I have spoken English almost every day since there are some researchers in my laboratory in Japan. However, much higher level of linguistic skill was required in Canada. In daily conversation, people speak far faster and often skip words such as nominative, predicative or object. Moreover, they often used modern expressions. My language skill, especially listening skill has been improved a lot but continuing effort is necessary to discuss with multiple people on equal basis. However, thanks to this stay, I got known how high level is required and what to do to reach the level. It is a great advantage attained from this experience. The second is overcoming cultural differences. Since each country has its own culture, the people from there seem to have their own styles. I noticed a lot of very different ways of greeting, speaking, thinking and judging in the daily life. Therefore sharing time with them and discussing during experiments with who have different way of thinking were very novel and interesting. In addition, knowing



Fig. 4 Picture at home party



Fig.5 Picture of Canada in the frigid winter

such different styles provided me opportunities to recognize my own styles and to modify them. However, the deeper relationship became, the bigger differences I noticed. It sometimes induced confliction. More time was necessary to overcome such differences and to create better relationship.

I had a great and profitable time in Canada. At first, I was very anxious and had many difficulties to live in a new place where I could not communicate well or I had no friends. However, it was satisfying to overcome difficulties one by one, and I could make friends to talk with heart to heart. Finally, I got confidence to live abroad and was reluctant to leave them. I really appreciate Professor Peter Grütter and MERIT for giving me such a great opportunity.