

第 59 回 応用物理学会北海道支部 第 20 回 日本光学会北海道支部 合同学術講演会予稿

B 会場 (B31 講義室)

B - 3 1 月 7 日 (日) 10:00 ~ 11:30 座長 : 戎 修二 (室工大)

- B-3-1 液晶のトポロジカル欠陥におけるねじれの抑制法 ★
○小西 恵人, 佐々木 裕司
(北海道大学工学部)
- B-3-2 液晶のパターン形成における電極の微細凹凸構造の影響 ★
○廣脇 晴, 佐々木 裕司
(北大工学部)
- B-3-3 ミリスチン酸水面上単分子膜の 1 次相転移過程におけるクラスターサイズの表面圧依存性の評価 ★
○鈴木八雲, 八田英嗣, 末岡和久, アグススバギョ
(北大情報科学院)
- B-3-4 局所的な結晶成長と化学エッチングの協奏的作用に基づく
巨大表面 ZnO ナノワイヤの創製 ★
○(B4)風間勇汰¹, 松村竜之介¹, Narathon Khemasiri², 長島一樹²
(北大理¹ 北大電子研²)
- B-3-5 単結晶 BiFeO₃ 自立膜の合成 ★
○三津谷 怜¹, 龔 李治坤², 周 璋琨², 太田 裕道³, 片山 司^{3,4}
(北大工学部¹, 北大院情報², 北大電子科学研究所³, JST-さきがけ⁴)
- B-3-6 Excited State properties of n-type semiconductor perylenetetracarboxylic diimide probed using electric field modulation spectroscopy ★
○Md. Bulu Rahman, Toshifumi Iimori
(室蘭工大院工)

液晶のトポロジカル欠陥におけるねじれの抑制法

Method for Suppressing Swirl of Topological Defects in Liquid Crystals

北大工¹ ◯小西 恵人¹, 佐々木 裕司¹

Hokkaido Univ.¹ ◯Keito Konishi¹, Yuji Sasaki¹

E-mail: konishi@eis.hokudai.ac.jp

ネマチック液晶は棒状分子の長軸がある方向に揃った状態であり、配向は基板界面や電場によって変化させることができる。負の誘電異方性をもった液晶材料を垂直配向セルに注入し、電場を印加すると、しばしば umbilic と呼ばれるトポロジカルな欠陥構造を得ることができる。[1] 一般に配向構造は電場によるエネルギーと弾性エネルギーの和を最小化するように変化する。液晶における弾性エネルギーは広がり、ねじれ、曲がりの3種類の変形によって記述されるが、ほぼ全てのネマチック液晶ではねじれ変形に関連する弾性定数(K_2)の値が最も小さい。そのため umbilic 欠陥を偏光顕微鏡で観察したときに、図 1(a)のように中心付近ではブラシが旋回する様子が見られる。このことは、欠陥を軸対称な偏光素子として用いる場合に影響を及ぼす可能性がある。これまでに多くの実験が行われてきたが、弾性定数に起因する中心部のねじれを解消することはできていない。今回、私たちは液晶材料に電場を印加したときに生じるイオンの偏りを活用し、弾性定数の大小の影響を受けることなく、ブラシの歪みを極力抑えたトポロジカル欠陥の作成方法を紹介する。周期的なイオンの偏りが分子長軸方向に誘起される場合、欠陥近傍では対称性によって広がり変形のみが許されると期待される。実際の実験例を図 1(b)に示す。イオンが空間的に偏る条件では、偏光顕微鏡で観察される黒い四本の線のねじれが解消されていることが分かる。

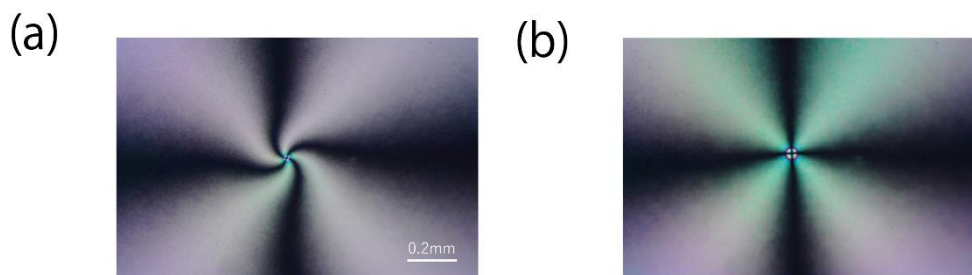


図 1: (a) 中心部がねじれた umbilic (b) イオンの効果を用いてねじれを解消した umbilic

[1] A. Rapini, J. Phys. 34, 629 (1973)

液晶のパターン形成における電極の微細凹凸構造の影響

Effect of Electrode Topography on Pattern Formation in Liquid Crystals

北大工¹ ◦廣脇 晴¹, 佐々木 裕司¹

Hokkaido Univ.¹ ◦Haru Hirowaki¹, Yuji Sasaki¹

E-mail: hirowaki.harup7@elms.hokudai.ac.jp

光学異方性を有する液晶材料にとって、配向制御は重要な役割を果たしている。配向を周期的に制御できれば、回折格子をはじめとして光波の制御に用いることができる。一方で、液晶は流動性をもっているため、周期的な配向分布を維持するには材料と接触する界面に加工を施す必要がある。これまでに、私たちは液晶材料の自発的な性質と配向膜表面の凹凸を利用して、トポロジカル欠陥を広範囲にわたって一様に並べる方法を示してきた。ただし、配向膜に凹凸を作る際に、液晶層の厚みも変化するため、リタデーション変化が場所によって異なってしまふ。本研究では、配向膜に凹凸を付与する代わりに、ITO 膜付きガラスの電極の厚みを変化させることを検討した。電極の凹凸を利用することで試料内部に電場の歪みを作り出し、試料の厚みを変化させることなく配向の制御を行う。実際の例を図 1 に示す。レーザー加工機を使って、図 1(a)(b)のように電極基板に凹凸構造を作成した。この上に配向膜をスピコートすることで、平らな表面を準備することができる。電場を印加したときの様子が図(c)(d)である。液晶層の厚みは一様でありながら、配向のパターンを効率よく広げられることを示した。

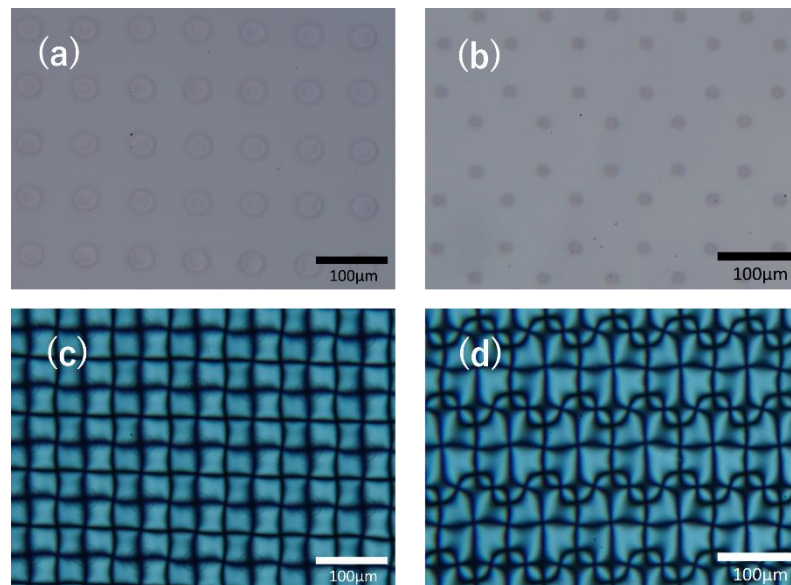


図 1: (a) (b) ITO を加工したときの基板の様子 (c) (d) 液晶を注入して電場を印加したときの様子

ミリスチン酸水面上単分子膜の1次相転移過程における クラスターサイズの表面圧依存性の評価

Cluster size distributions during the first-order phase transition of myristic acid Langmuir monolayers

北大院情 °鈴木八雲, 八田英嗣, 末岡和久, アグスバギョ

Graduate School of IST, Hokkaido Univ. °Y. Suzuki, E. Hatta, K. Sueoka, S. Agus

E-mail: suzuki.yakumo.c1@elms.hokudai.ac.jp

両親媒性分子を水面上に展開し、表面圧を印加することにより、ラングミュア膜と呼ばれる不溶性の有機単分子膜が形成される。ラングミュア膜の研究は相転移現象や自己組織化等の基礎科学の観点から、またナノテンプレートなどへの応用が期待され、盛んに研究が行われている。特に、ラングミュア膜の相転移現象はラングミュア膜の分子秩序構造を理解する上でも極めて重要であり、多様な評価手法により広く研究されてきている。ラングミュア膜の相転移状態の代表的な評価手法として表面圧(π)-1分子占有面積(A)曲線 (π - A 曲線)の測定があり、先行研究によって π - A 曲線と熱力学的定式化から1次相転移過程でのクラスターサイズの表面圧依存性を評価することが可能であることが報告されている[1]。本報告では、膜物質として室温近傍で1次相転移を生じることが知られている飽和脂肪酸であるミリスチン酸 (Myristic Acid, MYA)を用いて π - A 曲線の測定を行い、その測定データからナノサイズクラスターの表面圧依存性を評価した結果を報告する。当日はミクロンスケールにおける膜のテクスチャー・形状観察が可能なブリュースター角顕微鏡[2]の観察結果も同時に示し、MYA単分子膜の1次相転移過程におけるナノ・マイクロスケール間での成長相関に関する検討結果も報告する予定である。

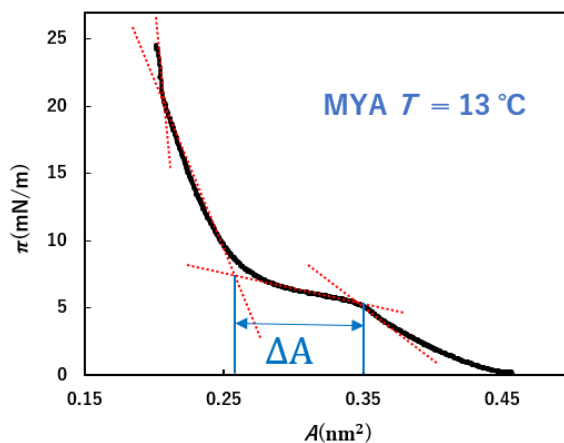


図1 MYA水面上単分子膜における π - A 曲線 ($T = 13$ °C)。

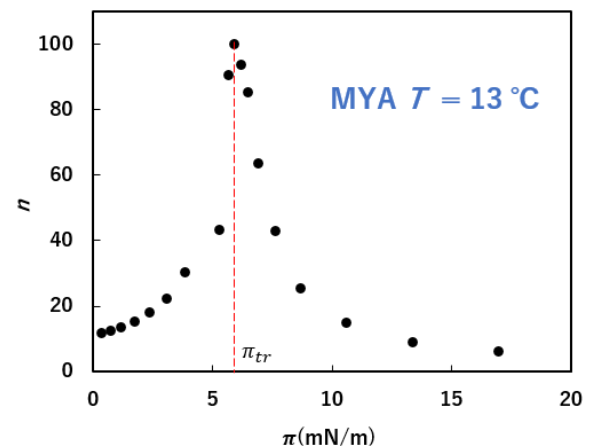


図2 MYA水面上単分子膜におけるクラスターサイズ(n)の表面圧依存性($T = 13$ °C)。

References:

- [1] E.Hatta, T.Nishimura, J Colloid Interface Sci 321 (2013) 111-115.
- [2] S.Henon, J.Meunier, Rev. Sci. Instrum. 62, 936-939 (1991)

局所的な結晶成長と化学エッチングの 協奏的作用に基づく巨大表面 ZnO ナノワイヤの創製

¹北大理 ²北大電子研

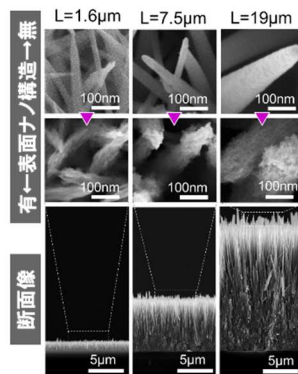
○(B4)風間勇汰¹, 松村竜之介¹, Narathon Khemasiri², 長島一樹²

E-mail: kazama.yuta.a8@elms.hokudai.ac.jp

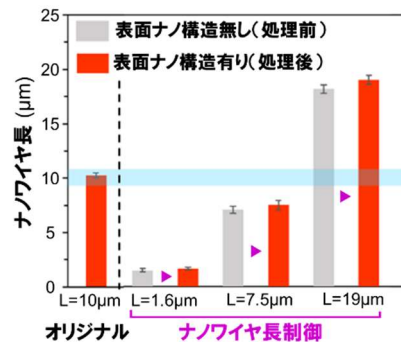
【背景および目的】 金属酸化物ナノワイヤはユニークな酸化物物性と 1 次元ナノ構造体の特徴を兼ね備えた興味深いナノ材料であり、化学センサやエネルギー発電、バイオ分析など多岐に渡るデバイス応用研究が展開されている。ナノワイヤの特徴である表面積の広さは上記デバイス群の特性を支配する最も重要な要因であるが、直径・長さ・密度などの幾何学因子によって決定される原理的な限界が存在している。本研究では、ZnO ナノワイヤの水熱合成成長において我々が見出した、表面積の従来限界を打破する新規アプローチとその設計指針について報告する。

【実験方法】 Si/SiO₂ 基板の上にゾルゲル法で ZnO シード層を形成した後に、Zn(NO₃)₂·6H₂O 25 mM、HMTA 25mM、PEI 2.5mM、NH₃ 500mM を脱イオン水 100mL に添加して作製した水溶液に基板を浸漬させ、95°C で 1-100 時間の水熱合成を行った。走査電子顕微鏡によりナノワイヤの構造評価を、Visual MINTEQ により水溶液内イオン分布計算をそれぞれ行った。

【結果および考察】 長時間の ZnO ナノワイヤ合成を行った所、表面に極めて微細なナノ構造体をもつ巨大表面ナノワイヤが形成された。合成過程の経時モニタリングおよびナノワイヤ構造評価の結果より、表面ナノ構造体は長さ方向の成長が停止した後に形成されることが明らかとなった。種々の添加試薬を用いた検討および水溶液内イオン分布計算の結果から、Zn-NH₃ 錯イオンの形成反応に起因する化学エッチングの重要性が示唆された。その一方で、アンモニア水溶液による化学エッチングのみでは表面ナノ構造の形成が観測されなかったことから、当該構造はナノワイヤ表面における局所的な結晶成長と化学エッチングの協奏的作用により形成されたものと考えられる。本形成メカニズムでは水溶液中に残存する Zn 前駆体と ZnO ナノワイヤの間の反応平衡が構造設計の鍵となる。そこで、予め水溶液内の Zn 前駆体を消費させた状態でナノワイヤ合成を実施した結果、ナノワイヤの長さ変調と表面ナノ構造体の形成をそれぞれ独立して制御することに成功した。本研究で得られた表面ナノ構造体形成の設計指針は、ナノワイヤにおける表面積の従来限界を本質的に打破する方法論を提供すると共に、ナノデバイス群の飛躍的な特性向上へ向けて極めて重要な知見である。また、本設計指針は多種多様な金属酸化物ナノ材料においても本質的に適用可能なものであり、広範なナノ材料への展開が期待される。



ナノワイヤ長と表面ナノ構造の独立制御



単結晶 BiFeO₃自立膜の合成

(北大工学部¹、北大院情報²、北大電子研³、JST-さきがけ⁴)

○三津谷 怜^{1*}、龔 李治坤²、周 瑋琨²、太田 裕道³、片山 司^{3,4}

E-mail: rm1999107@eis.hokudai.ac.jp

[研究背景] ペロブスカイト構造を有する BiFeO₃は、強誘電秩序と磁気秩序を室温で併せ持つマルチフェロイック材料であり、幅広い研究が進められている。近年、酸化物薄膜を基板から剥がすことで、フレキシブル自立膜を得ることが出来るようになり、単結晶 BiFeO₃シートの合成も報告された[1]。しかし、このような単結晶シートはクラックが生じやすく、BiFeO₃シートのサイズも限られていた。本研究では、Al₂O₃ガラスを保護層として利用することで、5 mm 角サイズの BiFeO₃自立膜を得ることに成功したので報告する。

[実験手法] パルスレーザー堆積法により、(001) SrTiO₃(STO)基板の上に、水溶性 Sr₃Al₂O₆ (SAO)犠牲層と BiFeO₃エピタキシャル薄膜を製膜した(図(a))。また BiFeO₃層上部には、ITO電極層と、Al₂O₃ガラス保護層を堆積している。その後、得られた as-grown 膜を水に浸けることで、SAO 犠牲層を溶かし、BiFeO₃シートを得た。得られた試料の結晶構造は X 線回折(XRD)により評価した。

[結果と考察] 図(b)に得られた as-grown 膜と BiFeO₃シートの面外 XRD パターンを示す。BiFeO₃シートは PET 基板上に転写されており、PETの回折ピークも観察されている。BiFeO₃由来の001、002回折ピークが両方の試料で観測され、自立膜の状態でも BiFeO₃の結晶構造が保たれることが分かった。また BiFeO₃の c 軸長はシートにすることで、3.980 Å から3.973 Å に縮小し、バルクの値に近づいた。これは基板から膜が受けていた歪みが、SAO 層を溶かしたことで解消されたためである。図(c)に BiFeO₃シートの写真を示す。5 mm 角のシートが得られ、Al₂O₃保護層を利用することで大きな面積のシートを得られることが分かった。また、シートは歪みの解消の影響で丸まっていた。当日は、BiFeO₃シートの誘電特性についても議論する。

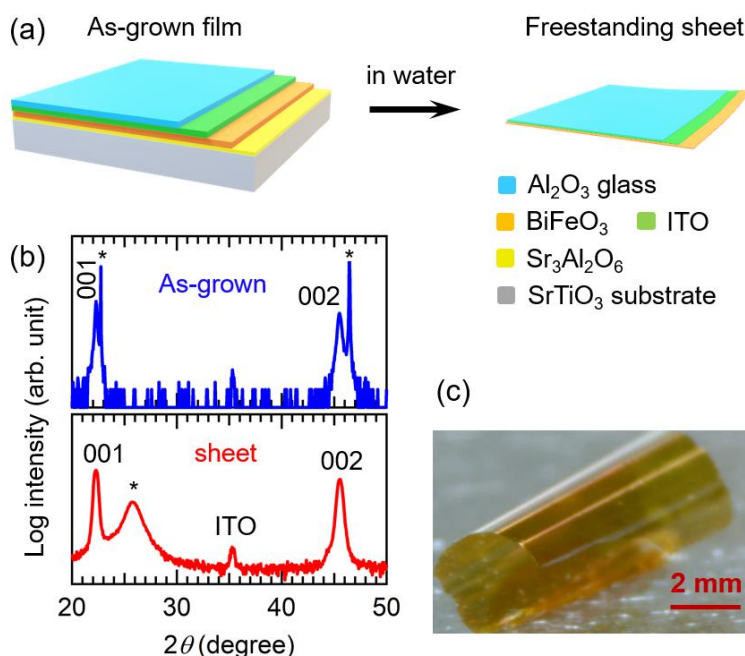


図 (a) BiFeO₃シート合成の模式図、(b) as-grown 膜と BiFeO₃シートの面外 XRD パターン。(c) BiFeO₃シートの写真。(b)中のアスタリスクは基板の回折ピークを示す。

<References> [1] D. X. Ji *et al.*, *Nature*, **570**, 87 (2019).

Excited State properties of n-type semiconductor perylenetetracarboxylic diimide probed using electric field modulation spectroscopy

Department of Sciences and Informatics, Muroran Institute of Technology

○Md. Bulu Rahman, Toshifumi Iimori

E-mail: 22096511@mmm.muroran-it.ac.jp

Currently, π -conjugated organic molecules have been widely applied to a broad range of optoelectronics materials, owing to their reduced toxicity, technological advantages for creating photoconductive compositions, often substituting traditional inorganic semiconductors. Perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI) molecules have been employed in various studies such as photovoltaics technology, photocatalysis, and biosensor technology. PTCDIs have garnered considerable attention among organic semiconductors due to their minimal cost, and high molar absorption coefficient in visible region. N, N'-Dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide (PTCDI-C₈) is known as a promising material since it demonstrates exceptional ambient stability and notable electron mobility ranging from 0.6 to 1.7 cm²/Vs, which is greater than that of fullerene, owing to the extensive π -electron system and pronounced electron affinity. Here, we studied the change in absorption spectrum of PTCDI-C₈ in the presence of electric fields to investigate the excited state properties.

The change in absorption spectrum in the presence of electric fields is called electroabsorption (EA) spectrum. Electric field modulation spectroscopy system was used to measure EA spectrum. The samples with the layered structure of quartz/ITO/(PTCDI-C₈/PMMA)/Al were prepared, in which ITO and Al films were utilized as electrodes for applying high voltage.[1]

The absorption spectrum is shown in Fig. 1a. Two peaks at approximately 524 nm and 490 nm were observed. These peaks are assigned to π - π^* electronic transition along with the vibronic levels, and the two absorption peaks correspond to the 0-0 and 0-1 vibronic transitions, respectively. The fluorescence spectrum is shown in Fig. 1b. The fluorescence spectrum also displays the vibronic structure at 532 nm and 575 nm. Excimer emission was also observed at 630 nm. The change in the dipole moment ($\Delta\mu$) and polarizability ($\Delta\bar{\alpha}$) between the excited and ground states was obtained from the analysis of EA spectrum.

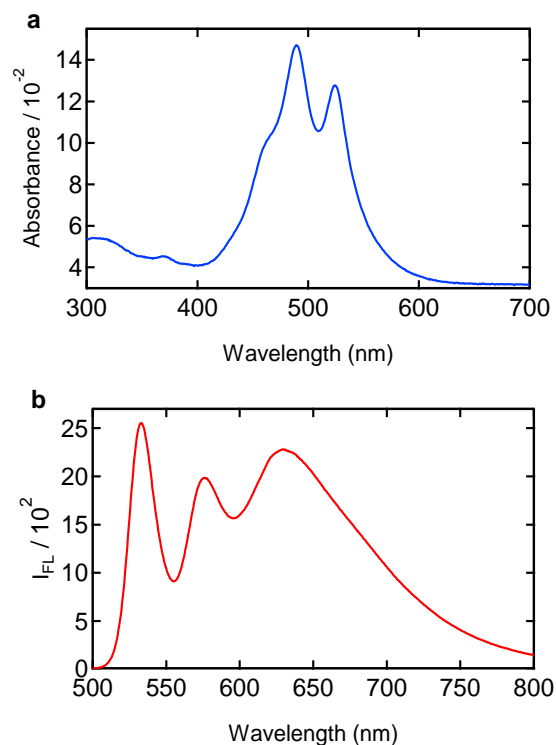


Fig. 1. (a) Absorption spectrum, (b) fluorescence spectrum. $\lambda_{\text{ex}} = 490$ nm.

[1] Islam, A.; Kikuchi, Y.; Iimori, T. *J. Phys. Chem. A* **2023**, *127*, 1436 (2023).