

特集 オリンピック・パラリンピックと無機材料

“堅い”金属酸化物無機ナノ構造を用いた“柔らかい”分子群の匂いを識別・記録するエレクトロニクス*

細見 拓郎・高橋 綱己・長島 一樹・柳田 剛**

1 はじめに

我々の身の回りに常に漂う揮発性分子群(“匂い”)を空間的、時間的に計測し、記録・モニタリングすることで初めて明らかになる複雑系サイエンスとIoTエレクトロニクスが注目されている。この新しい研究分野が勃興した背景には、①トリリオンセンサーに代表されるIoT社会の到来と②そこで蓄積される膨大なデータから有用な情報を効果的に抽出する機械学習等の飛躍的な技術発展がある。“匂い”ではないが、本特集号と関係のあるオリンピックを例に挙げれば、バレーボール選手の心拍数をセンサーを用いて計測し、時事刻々と変化する選手の情報を監督がモニタリングするような従来では考えられなかった新しいスポーツ戦術さえ生まれている。すなわち、従来は本質的に複雑な現象であるがゆえに、いわゆる“経験的”な手法だけが適用されてきた様々な研究分野・産業分野で劇的な変化がまさに今起こっている。これはスポーツ分野に限ったことではなく、本質的に複雑な現象を内包する事象であればほぼすべての研究分野・産業分野に本手法が波及することは確実である。現在、新しい機械学習手法が驚異的なスピードで様々な分野(たとえば、医療分野)に波及しインパクトを与え続けているが、それらは現在使用・取得可能なデータに基づくものに限られており、本稿で議論している課題や狙いは取り得るデータそのものの質と量に変革をもたらすところにある。

現状のセンサーエレクトロニクスに目を向ければ、長期的に計測・記録可能なものは物理的なセンサー(温度、加速度等)の情報に限定されており、化学的な情報(多種類の分子群:匂い)を長期的に計測・記録可

能な堅牢な化学センサーは極めて限定的である。たとえば、特定のガス種を計測モニタリングする従来のガスセンサーでは、多種類(数百~数千種類)であることが本質である化学情報(分子群の匂い)を捉えることが困難である。このように、堅牢でありながら多種類から構成される分子群(“匂い”)を長期間に渡って計測・記録・解析することを可能にする科学技術は未踏の研究領域であり、その波及効果は計り知れない。筆者らの研究グループではこれらの問題に対して、金属酸化物ナノ材料科学・集積化エレクトロニクス・有機化学を駆使することによってその本質的な課題解決を試みている。本稿では、これらに関連する筆者らの幾つかの研究結果¹⁾⁻²⁹⁾について紹介する。

2 空間選択的な酸化物ナノ構造の結晶成長と堅牢な分子識別界面への展開

酸化物ナノ構造をエレクトロニクスに適用する場合、基板上的狙いの空間位置に所望の酸化物ナノ構造を形成する必要がある。従来では、リソグラフィー技術を用いてこれが実現されてきたが、より複雑な次元・表面構造を有する酸化物ナノ材料を基板上に集積化することは容易でない。そこで、筆者らはリソグラフィー技術のように全体から必要な空間部位以外を“削る”アプローチではなく、基板の狙いの空間位置だけに狙いの酸化物ナノ構造を“形成”する結晶成長技術に着目して研究を進めてきた。このボトムアップ的なアプローチでは、リソグラフィー技術で困難な三次元的ナノ構造・表面機能を設計¹¹⁾⁻¹⁴⁾することが可能であり、省資源・プロセスの観点からも有望である。また、従来のリソグラフィー法と融合させることで新しい集積化ナノデバイス構造^{1-7),28),29)}が形成可能になる。これを実現するためには、狙いの空間位置でのみ結晶成長が選択的に起こることが要求される。その空間選択的な結晶成長を可能にする有力な手法の一つが、気液固(Vapor-Liquid-Solid: VLS)法である。(図1a)VLS法とは、基板上の金属触媒(Auなど)を用いて、液体状態にある触媒と基板との固液(Liquid-

* Electronics to Detect and Record Smells of “Soft” Molecules Utilizing “Hard” Metal Oxide with Nanostructures

** Takuro HOSOMI, Tsunaki TAKAHASHI, Kazuki NAGASHIMA and Takeshi YANAGIDA

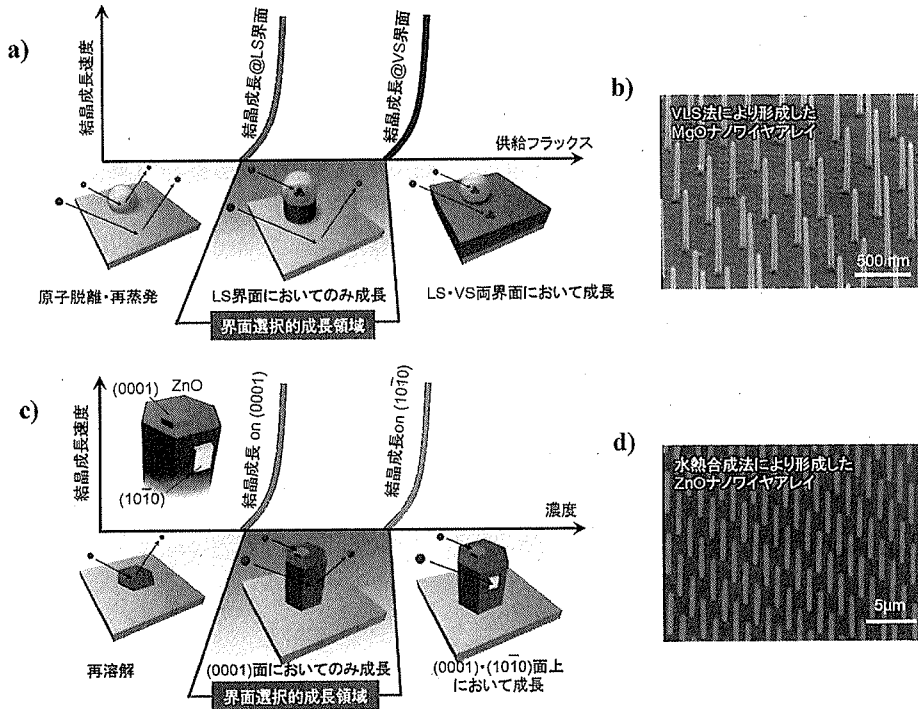


図1 金属酸化物ナノ構造の空間選択的な結晶成長メカニズム

a) : VLS 法における空間選択的結晶成長が発現するメカニズム “Flux Window” 則, b) : VLS 法を用いて作製された単結晶 MgO ナノワイヤの SEM 像, c) : 水熱合成法における空間選択的結晶成長が発現するメカニズム, d) : 空間選択的な水熱合成法を用いて作製された単結晶 ZnO ナノワイヤの SEM 像

Solid: LS) 界面に空間選択的に結晶成長が実現される手法である。VLS 法の特徴は、①基板上の狙った空間位置のみに選択的に所望の材料だけで構成される高品質な単結晶ナノワイヤを形成することが可能なこと(多結晶ナノワイヤは形成不可能)、②金属触媒の大きさを制御することで狙いのサイズ(径)・結晶面方位のナノワイヤを設計できること、③供給する材料を逐次的に変化させることで、軸方向・半径方向に異なる材料が接合された「ヘテロナノワイヤ構造」が実現可能であることが挙げられる。このように、VLS 法は優れたナノワイヤ形成法として注目されてきたが、複雑な結晶成長メカニズムのために、所望の金属酸化物材料を VLS 法を介してナノワイヤ化することは困難であった。筆者らはメカニズムの検討を進めていくうちに、VLS 法の適用が容易な 5 種類の金属酸化物材料には、金属元素の蒸気圧が高いという共通点があることに気づいた¹⁸⁾。VLS 法では液化した金属触媒と基板との LS 界面において選択的に結晶成長が発現する必要があることを考慮すれば、上記物性の共通点(高い蒸気圧)は気固(Vapor-Solid: VS)界面の非選択的な結晶成長の抑制という観点から理解することができる。いいかえれば、薄膜が形成しない実験条件を探し出すことがポイントとなる。筆者らは、分子動力学法

(Molecular Dynamics: MD)を用いた数値計算と実験との比較検討^{15),16)}から、LS 界面における結晶成長が選択的に生じるメカニズムが、LS 界面における結晶成長に関するエネルギー障壁が VS 界面における値と比較して小さくなっており、この差異が金属触媒との相互作用に起因していることを明らかにしてきた¹⁸⁾。図 1a に模式的に示すように、所望の金属酸化物材料を単結晶ナノワイヤ構造化(LS 界面に選択的に結晶成長)するためには、熱力学的パラメータ(温度・圧力など)に加えて供給フラックスを精密に制御することが極めて重要になる¹⁹⁾⁻²³⁾。実験的にこのナノワイヤ構造化設計指針が現存する全ての VLS 金属酸化物ナノワイヤの空間選択的結晶成長に適用可能であることを実証した(図 1b)。また、この供給フラックス制御の空間選択的な結晶成長の普遍性は、溶液中の水熱合成法では濃度制御により実証されている。(図 1c, d)¹⁷⁾また、これらの金属酸化物の結晶成長技術を駆使して、酸化物ナノワイヤ表面上に分子形状を記憶する“堅牢な分子認識界面”を形成することに成功しており、今後非平衡下での更なるマイクロな分子レベルでの本質的な結晶成長プロセスの理解とプロセス設計の高度化が強く求められる。

3 酸化物ナノ構造の物性を利用した pJ で駆動するナノ分子センサー

金属酸化物表面での酸化還元反応を利用した分子識別では、吸着分子が酸化物表面で物理吸着から電子移動を伴う化学吸着反応への転換に必要なとされる温度域(約 200°C 以上)での操作が要求される。市販の酸化物半導体ガスセンサーでは外部ヒーターを用いてセンサー部位が加熱されており、デバイス全体の消費エネルギーの 90% 以上はそのヒーター電力によって消費

されている。したがって、小容量バッテリーで駆動する必要がある IoT センサーデバイスにこれらの分子識別センサーを実装するためには、ヒーターで消費されるエネルギーの劇的な削減が不可欠である。筆者らは、熱伝導率や熱容量がバルク材料と比べて著しく低いといったナノワイヤ特有の熱物性を活かし、酸化物ナノワイヤセンサーを流れる電流によるジュール熱で分子検出に必要な温度に加熱する手法を提案した⁹⁾。単結晶 SnO₂ ナノワイヤのサイズや熱物性とジュール加熱による温度上昇量を詳細に検討した結果、ナノワ

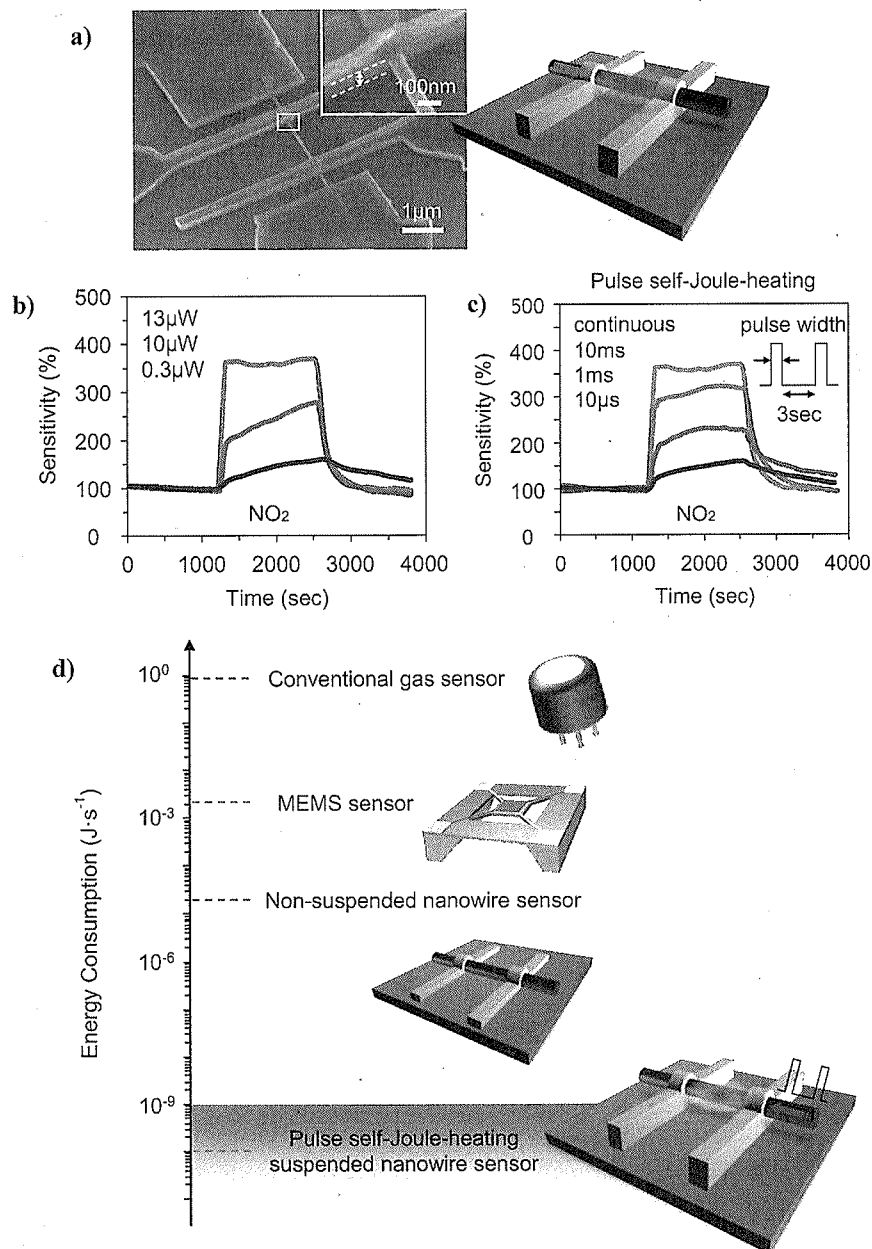


図2 酸化物ナノ構造の物性を利用した pJ で駆動するナノ分子センサー

a) : 作製した架橋型ナノワイヤセンサー素子, b) : NO₂ に対するセンサー応答特性, c) : パルス加熱法によるセンサー応答特性, d) : 既存の手法に対する本提案手法の消費エネルギーにおける比較

イヤ径・長さを制御した架橋型の SnO_2 ナノワイヤセンサーデバイス構造において、外部ヒーターを用いずに分子検出が可能な温度 (200°C 以上) までジュール加熱が可能であることを見出した。次に、Vapor-Liquid-Solid (VLS) 法で成長させた単結晶 SnO_2 ナノワイヤを用いた架橋ナノワイヤ構造センサーデバイスを作製した (図 2 a)。外部ヒーター加熱の場合と DC 電圧印可によるジュール加熱を利用した場合の両方において、図 2b に示す通り良好な NO_2 に対するセンサー応答を得るとともに、DC ジュール加熱動作によって消費エネルギーが 6 桁低減できることを示した。DC ジュール加熱では、外部ヒーター加熱の場合と同様、センサー動作中は常にナノワイヤセンサーは高温に保たれている。しかし、分子と酸化物表面の反応は非常に短い時間スケール (ナノ秒以下) で起こるため、センサーの加熱は本来定常的に行う必要はない。また、酸化物ナノワイヤセンサーは熱容量が非常に小さいため、パルス電圧印可によるジュール加熱によってセンサー温度をマイクロ秒スケールで制御することが可能である。これらの知見に基づき、単結晶 SnO_2 架橋ナノワイヤセンサー構造と瞬時的なパルス加熱法を組み合わせることで、従来の外部ヒーター加熱の場合と比べて 9 桁程度ものセンサー動作エネルギー低減を実証した (図 2c, d)。このような劇的な低エネルギー化は、熱エネルギーをナノスケールの空間領域かつマイクロスケールの時間領域で制御してはじめて実現された。また、分子との反応を高温で瞬時にを行い、電流検知を低温 (室温) で行うことで、 NO_2 に対するナノワイヤ電気抵抗の変化率 (センサー応答) が増幅され、分子検出能の高感度化が可能であることも見出した⁹⁾。このように、ナノワイヤ分子認識センサーの時空間熱制御は、低消費エネルギー化に留まらず、高機能化や新規機能デバイスへ展開する可能性を有している。現在、さらに酸化物ナノ構造集積化デバイスを形成し、更なるナノスケール熱の時空間制御を行うことで、多成分分子群に対するより高度な分子識別機能を創出することをめざし研究を推進している。

4. 匂いデータの長期計測を可能にする酸化物ナノデバイスの大気安定化

匂いのデータを長期的に計測・記録するためには、センサーデバイスにおいて外部の環境 (温度・湿度) や長時間動作による特性の変化や応答の変化が起こらないことが、他のエレクトロニクス素子と同様に求められる。たとえば、スマートフォンに搭載されている加速度センサーをはじめとした物理センサーは、大気中の水分等の影響を排除するためにセンサー部周辺を保護するキャップ層が用いられている。一方で、分子識

別センサーは気相・液相中の分子と反応させるために外部環境に暴露されており、上記キャップ層を用いることが不可能であり、従来のエレクトロニクス特性安定化手法は全く適用できない。したがって、水や酸素が大量に存在する大気中かつ高温で動作する酸化物分子識別センサー特性の長期安定化は分子識別センサー特有かつ本質的な課題である。単結晶酸化物ナノワイヤセンサー応答の長期安定性には、導電チャネルとなる金属酸化物材料に加えて、酸化物ナノワイヤと金属電極間のコンタクト層の安定性も大きな影響を与える。金属酸化物材料は熱的・化学的に極めて安定であることが知られており、長期特性の観点でも優れているといえる。一方コンタクト層には、 SnO_2 や ZnO 等の典型的な n 型酸化物半導体ナノワイヤに対して金属の仕事関数と半導体のフェルミ準位のエネルギー差や基板との密着性の観点から、Ti, Cr, Al 等の金属が従来広く用いられてきた。これらの金属は高温・酸素雰囲気中で容易に酸化されることから、長期安定性が求められる分子認識センサーのコンタクト層には適さない可能性がある。以上のように、酸化物ナノワイヤ分子認識センサーのコンタクト層に対する長期特性安定化の明確な指針は得られていない。筆者らは、酸化物ナノワイヤセンサーのコンタクト層にも化学的に安定な酸化物を用いることを着想し、高電子濃度の酸化物材料のコンタクト層を提案した (図 3 a)。 SnO_2 ナノワイヤに対して電子ドーパントとなる Sb を添加した SnO_2 薄膜 (Antimony-doped Tin Oxide: ATO) をコンタクト層として用いた単結晶 SnO_2 ナノワイヤセンサーデバイスを作製し、Ti コンタクト層のセンサー素子と高温・大気中における電気特性およびセンサー応答特性の長期安定性を比較した¹⁰⁾。素子作製直後は ATO, Ti コンタクト素子ともに良好な電気特性を示していたが、 200°C 、大気中で数時間の熱負荷後には、Ti コンタクト素子のみ電流が著しく低下した。この電流減少の起源を明らかにするために、4 端子測定法を用いて SnO_2 ナノワイヤの抵抗率とコンタクト界面の抵抗 (コンタクト抵抗) を分離して抽出した。その結果、①熱負荷に対するナノワイヤの抵抗率変化は非常に小さいこと、②Ti コンタクト素子のコンタクト抵抗のみが熱負荷とともに急激に増加していること、が明らかになった。このコンタクト抵抗の増加は、高温下での Ti 層の酸化による電極とナノワイヤ間のショットキー障壁高さ・厚さの増加に起因すると考えられる。(図 3b) さらに、電流-電圧特性に加えて NO_2 および光に対するセンサー応答の長期特性の評価も行った。その結果、高電子濃度酸化物 (ATO) コンタクト酸化物ナノワイヤセンサーは従来の Ti コンタクト素子に比べて遙かに優れた長期安定性を有す

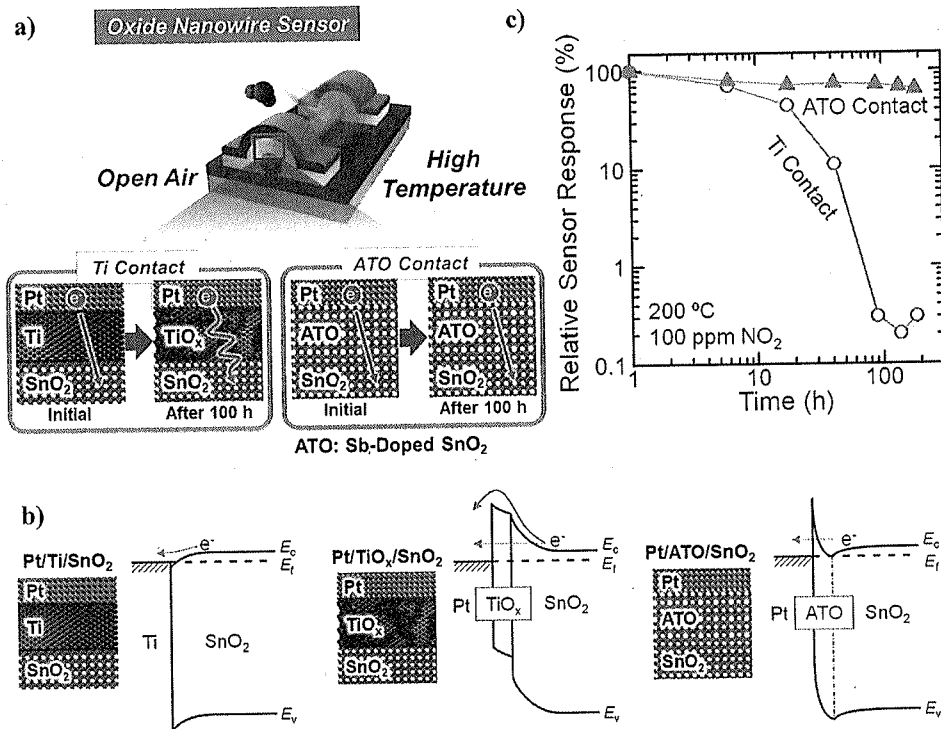


図3 匂いデータの長期計測を可能にする酸化物ナノデバイスの大気安定化手法の提案

a) : 酸化物電極を用いた酸化物ナノデバイスの大気安定化手法の模式図, b) : 各種ナノコンタクトにおけるエネルギーバンド図の比較, c) : 本手法(ATO Contact)と従来のTiコンタクト層を用いた手法(Ti Contact)のセンサー応答特性の大気下安定性比較結果

ることが実証された。(図3c)本研究で提案した高電子濃度の酸化物材料をコンタクト層に用いる手法は、SnO₂以外の他の材料系(ZnOやIn₂O₃等)へ拡張でき、またセンサーデバイスに限らず、酸化物ナノワイヤへの高信頼な電氣的接触が必要となるあらゆる素子²⁴⁾⁻²⁷⁾への適用が可能である。

5 酸化物ナノ構造表面における分子状態解析と“超”分子識別機能への展開

酸化物ナノ構造を用いて分子群を電流変化として識別するデバイスにおいて、酸化物ナノ構造表面における分子の状態(吸着配向・配座や電子状態)をオペランド計測することは、デバイス動作機構である分子電流識別メカニズムの本質的な理解を深めるのみならず、そのメカニズムの理解に基づいた新しい“超”分子識別機能の設計へと展開することが期待される。そこで、筆者らは単結晶金属酸化物ナノワイヤ表面に吸着した分子群に対して赤外分光法(FT-IR)やpMAIRS法と呼ばれる多角入射分光法を駆使することで、ナノワイヤ表面上における分子群の吸着状態・骨格変化をリアルタイムで追跡することを試みている。ここでは、呼気中の肺がんマーカーと知られているノナール分子をモデル系として取り上げ、単結晶ZnOナノ

ワイヤ表面における分子状態解析を行った結果について紹介する⁸⁾。図4には、単結晶ZnOナノワイヤ表面に吸着したノナール分子群の昇温脱離プロセスを赤外分光法によりモニタリングした結果を示している。金属酸化物ナノ構造を用いたアルデヒド分子群(ノナールを含む)の電流センシングに関する従来の研究報告では、酸化物表面に吸着したアルデヒド分子が表面吸着酸素分子により酸化されてカルボン酸として脱離するという極めてシンプルなモデルに留まっており、その表面での詳細な反応機構については明示されていない。今回の筆者らの測定から、吸着したアルデヒド分子が単なる酸化反応(アルデヒド→カルボン酸)を起こしているだけではなく、ナノワイヤ表面のルイス酸点であるZnイオンの露出が多くなるにつれてノナール二分子間での縮合反応(アルデヒド→ α , β -不飽和アルデヒド)が促進されていることが明らかになっている。図に示しているように固体表面の状態を熱アニール処理により変調することで、この縮合反応の程度が系統的に変化することを見いだした。これは、上述したように固体表面のOH基密度に関連してナノワイヤ表面のルイス酸点であるZnイオンの露出度合いが変調されていることに対応する。さらに、表面吸着分子の縮合・酸化・脱離の全てを含む包括的

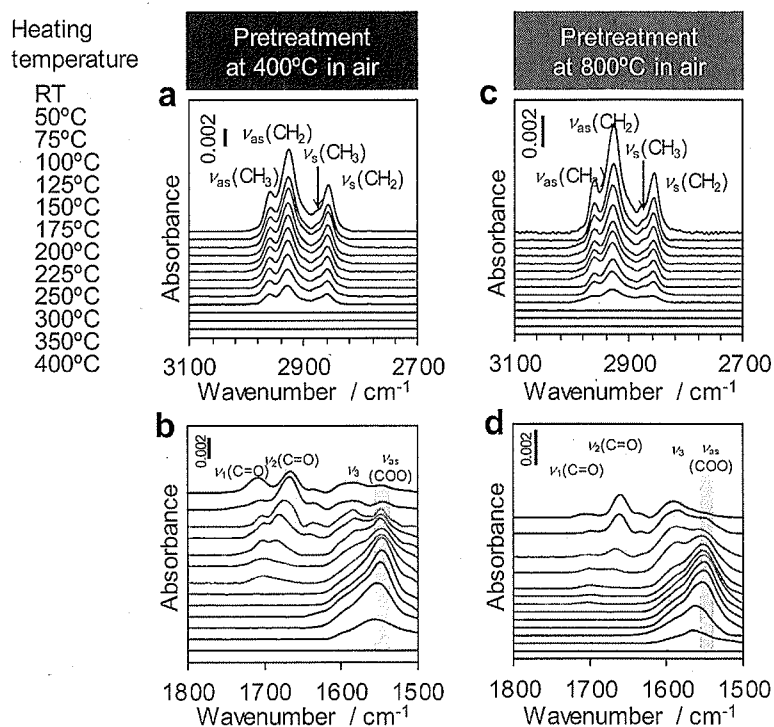


図4 FT-IRを用いた酸化ナノ構造表面におけるアルデヒド分子の状態変化解析結果

酸化ナノ構造を400°Cで前処理したもの(a, b)では、縮合体由来のピーク(ν_3)がほとんど現れないのに対し、800°Cで前処理したもの(c, d)は縮合反応が大きく加速されていることがわかる

な分子変換プロセスをオペランド的に観測することにも成功しており、これを電氣的なセンシングデータと比較することで、分子センシングにおける微視的なメカニズムの本質に迫ることができると考えられる。このように、今回の筆者らの測定結果は、従来センサー研究の単純な表面吸着酸素分子に基づくモデルでは説明できない複雑な固体表面化学反応が起こっていることを指し示す結果であり、またそれらの表面反応を利用した新しい分子識別機能へと展開できることを示唆している⁸⁾。現在、前節で説明した分子形状を記憶させた固体表面や分子修飾固体表面における吸着分子の固体表面反応メカニズムを検討しており、それらを活用した“超”分子識別機能へと展開することを、この分子状態解析技術、原子層レベルでの表面結晶成長技術、ナノデバイス集積化技術を駆使して行っている。

6 おわりに

本稿では、筆者らの研究グループで独自に展開している“身の回りに存在する分子群(“匂い”)を空間的・時間的に計測・記録するエレクトロニクス”に関する研究成果について紹介した。大型の分析機器を使用せずに、数千種類の多成分から構成される分子群の時空間的な定量分析をエレクトロニクス素子で行うことはチャレンジな研究テーマであるが³⁰⁾、その基礎科学

的・産業的な波及効果は計り知れない。今回紹介したように、筆者らの研究グループでは、金属酸化ナノ材料科学・集積化エレクトロニクス・有機化学を駆使することによってその本質的な課題解決を試みており、今後さらに医学、生物学、スポーツ科学の研究者との研究を介して、本質的な複雑な事象を内包する分野に“匂い”の時空間計測による新しい研究展開を図っていきたいと考えている。

謝辞

本研究に関して議論及び共同研究をさせて頂いた大阪大学川合知二特任教授、竹田精治教授、吉田秀人准教授、田中秀和教授、谷口正輝教授、東京大学内田建教授、寺尾潤教授、柴田直哉教授、関岳人助教、名古屋大学馬場嘉信教授、安井隆雄准教授、Zhu 博士、京都大学関修平教授、長谷川健教授、下赤卓史助教、塩谷暢貴助教、中国科学院 Meng 教授、重慶大学 He 教授、华中科技大学 Zhuge 准教授、タイ国立ナノテクノロジー研究センター Klamchuen 博士、タイ国立電子コンピュータ技術研究センター Horprathum 博士、モンクット王大学ラートクラバン校 Rahong 講師、共に研究を行った研究員・学生諸君に深く感謝の意を表す。

文 献

- 1) K. Nagashima, T. Yanagida, K. Oka, M. Taniguchi, T. Kawai, J.-S. Kim, B. H. Park, *Nano Lett.*, **10**, 1359 (2010).
- 2) K. Nagashima, T. Yanagida, K. Oka, M. Kanai, A. Klamchuen, J.-S. Kim, B. H. Park, T. Kawai, *Nano Lett.*, **11**, 2114 (2011).
- 3) K. Oka, T. Yanagida, K. Nagashima, T. Kawai, J.-S. Kim, B. H. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6634 (2010).
- 4) K. Oka, T. Yanagida, K. Nagashima, M. Kanai, T. Kawai, J.-S. Kim, B. H. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 12482 (2011).
- 5) T. Yanagida, K. Nagashima, K. Oka, M. Kanai, A. Klamchuen, B. H. Park, T. Kawai, *Sci. Rep.*, **3**, 1657 (2013).
- 6) K. Oka, T. Yanagida, K. Nagashima, M. Kanai, B. Xu, B. H. Park, H. Katayama-Yoshida, T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 2535 (2012).
- 7) K. Nagashima, T. Yanagida, K. Oka, M. Kanai, A. Klamchuen, S. Rahong, G. Meng, M. Horprathum, B. Xu, F. W. Zhuge, Y. He, B. H. Park, T. Kawai, *Nano Lett.*, **12**, 5684 (2012).
- 8) C. Wang, T. Hosomi, K. Nagashima, T. Takahashi, G. Zhang, M. Kanai, H. Zeng, W. Mizukami, N. Shioya, T. Shimoaka, T. Tamaoka, H. Yoshida, S. Takeda, T. Yasui, Y. Baba, Y. Aoki, J. Terao, T. Hasegawa, T. Yanagida, *Nano Lett.*, **19**, 2443 (2019).
- 9) G. Meng, F. W. Zhuge, K. Nagashima, A. Nakao, M. Kanai, Y. He, M. Boudot, T. Takahashi, K. Uchida, T. Yanagida, *ACS Sens.*, **1**, 997 (2016).
- 10) H. Zeng, T. Takahashi, M. Kanai, G. Zhang, Y. He, K. Nagashima, T. Yanagida, *ACS Sens.*, **2**, 1854 (2017).
- 11) S. Rahong, T. Yasui, T. Yanagida, K. Nagashima, M. Kanai, A. Klamchuen, G. Meng, Y. He, F. W. Zhuge, N. Kaji, T. Kawai, Y. Baba, *Sci. Rep.*, **4**, 5252 (2014).
- 12) S. Rahong, T. Yasui, T. Yanagida, K. Nagashima, M. Kanai, G. Meng, Y. He, F. W. Zhuge, N. Kaji, T. Kawai, Y. Baba, *Sci. Rep.*, **5**, 10584 (2015).
- 13) T. Yasui, T. Yanagida, T. Shimada, K. Otsuka, M. Takeuchi, K. Nagashima, S. Rahong, T. Naito, D. Takeshita, A. Yonose, R. Magofuku, Z. Zhu, N. Kaji, M. Kanai, T. Kawai, Y. Baba, *ACS Nano*, **13**, 2262 (2019).
- 14) T. Yasui, T. Yanagida, S. Ito, Y. Konakade, D. Takeshita, T. Naganawa, K. Nagashima, T. Shimada, N. Kaji, Y. Nakamura, I. A. Thiodorus, Y. He, S. Rahong, M. Kanai, H. Yukawa, T. Ochiya, T. Kawai, Y. Baba, *Sci. Adv.*, **3**, e1701133 (2017).
- 15) M. Suzuki, Y. Hidaka, T. Yanagida, M. Kanai, T. Kawai, S. Kai, *Phys. Rev. E*, **82**, 011605 (2010).
- 16) M. Suzuki, Y. Hidaka, T. Yanagida, A. Klamchuen, M. Kanai, T. Kawai, S. Kai, *Phys. Rev. E*, **83**, 061606 (2011).
- 17) Y. He, T. Yanagida, K. Nagashima, F. W. Zhuge, G. Meng, B. Xu, A. Klamchuen, S. Rahong, M. Kanai, X. M. Li, M. Suzuki, S. Kai, T. Kawai, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 1197 (2013).
- 18) A. Klamchuen, M. Suzuki, K. Nagashima, H. Yoshida, M. Kanai, F. W. Zhuge, Y. He, G. Meng, S. Kai, S. Takeda, T. Kawai, T. Yanagida, *Nano Lett.*, **15**, 6406 (2015).
- 19) K. Nagashima, H. Yoshida, A. Klamchuen, M. Kanai, G. Meng, F. W. Zhuge, Y. He, H. Anzai, Z. Zhu, M. Suzuki, M. Boudot, S. Takeda, T. Yanagida, *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, **8**, 27892 (2016).
- 20) F. W. Zhuge, T. Yanagida, K. Nagashima, H. Yoshida, M. Kanai, B. Xu, A. Klamchuen, G. Meng, Y. He, S. Rahong, X. M. Li, M. Suzuki, S. Kai, S. Takeda, T. Kawai, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 24347 (2012).
- 21) Z. Zhu, M. Suzuki, K. Nagashima, H. Yoshida, M. Kanai, G. Meng, H. Anzai, F. W. Zhuge, Y. He, M. Boudot, S. Takeda, T. Yanagida, *Nano Lett.*, **16**, 7495 (2016).
- 22) H. Anzai, M. Suzuki, K. Nagashima, M. Kanai, Z. Zhu, Y. He, M. Boudot, G. Zhang, T. Takahashi, K. Kanemoto, T. Seki, N. Shibata, T. Yanagida, *Nano Lett.*, **17**, 4698 (2017).
- 23) H. Anzai, T. Takahashi, M. Suzuki, M. Kanai, G. Zhang, T. Hosomi, T. Seki, K. Nagashima, N. Shibata, T. Yanagida, *Nano*

Lett., **19**, 1675 (2019).

- 24) G. Meng, T. Yanagida, K. Nagashima, H. Yoshida, M. Kanai, A. Klamchuen, F. W. Zhuge, Y. He, S. Rahong, X. Fang, S. Takeda, T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 7033 (2013).
- 25) G. Meng, T. Yanagida, H. Yoshida, K. Nagashima, M. Kanai, F. W. Zhuge, Y. He, A. Klamchuen, S. Rahong, X. Fang, S. Takeda, T. Kawai, *Nanoscale*, **6**, 7033 (2014).
- 26) K. Nagashima, T. Yanagida, H. Tanaka S. Seki, A. Saeki, S. Tagawa, T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5378 (2008).
- 27) A. Marcu, T. Yanagida, K. Nagashima, K. Oka H. Tanaka, T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 173119 (2008).
- 28) K. Oka, T. Yanagida, K. Nagashima, H. Tanaka, T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3434 (2009).
- 29) Y. He, K. Nagashima, M. Kanai, G. Meng, F. W. Zhuge, S. Rahong, X. M. Li, T. Kawai, T. Yanagida, *Sci. Rep.*, **4**, 5943 (2014).
- 30) H. M. Fahad, H. Shiraki, M. Amani, C. Zhang, V. S. Hebbbar, W. Gao, H. Ota, M. Hettick, D. Kiriya, Y.-Z. Chen, Y.-L. Chueh, A. Javey, *Sci. Adv.*, **3**, e1602557 (2017).

筆者紹介

細見拓郎 九州大学 先導物質化学研究所 特任助教 博士(工学)

2018年京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻博士課程修了。独立行政法人日本学術振興会特別研究員(PD)を経て、2018年より同特任助教、現在に至る。

連絡先 〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1(勤務先)

高橋綱己 九州大学 先導物質化学研究所 特任准教授 博士(工学)

2013年東京工業大学大学院理工学研究科電子物理工学専攻博士課程修了。独立行政法人日本学術振興会特別研究員(PD)、慶應義塾大学理工学部電子工学科助教、九州大学先導物質化学研究所特任助教を経て、2018年より同特任准教授、現在に至る。

連絡先 〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1(勤務先)

長島一樹 九州大学 先導物質化学研究所 准教授 博士(工学)

2010年大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了。同大学産業科学研究所特任助教、九州大学先導物質化学研究所助教を経て、2017年より同准教授、現在に至る。

連絡先 〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1(勤務先)

柳田 剛 九州大学 先導物質化学研究所 主幹教授 PhD

2002年英国 Teesside 大学博士課程修了。松下電工株式会社(現・パナソニック株式会社)中央研究所、独立行政法人日本学術振興会特別研究員(PD)、大阪大学産業科学研究所助教、国立研究開発法人科学技術振興機構さきがけ研究員、大阪大学産業科学研究所准教授、九州大学先導物質化学研究所教授を経て、2018年より同主幹教授、現在に至る。

連絡先 〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1(勤務先)

(2019. 6. 13 受付)
(2019. 7. 18 受理)