

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 23 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760023

研究課題名(和文) グラフェンのモアレ様ポテンシャル分布を利用する有機半導体薄膜の制御

研究課題名(英文) Control of organic semiconductor layer using Moire surface potential distribution of graphene

研究代表者

山田 洋一 (YAMADA, Yoichi)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：20435598

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属単結晶グラフェン上に生じるモアレポテンシャル分布を利用して、有機半導体薄膜の制御を行う。このとき、特に、グラフェン上での有機薄膜のアルカリ金属ドーピングによる電子状態の制御を狙う。本研究期間内では、主に(1)グラフェンのモアレ分布自体の評価と、(2)有機薄膜へのアルカリドーブの評価を行った。

(1)モアレポテンシャル分布は、超音速He原子線散乱によりおこなった。この結果、モアレ分布と、グラフェン-基板間結合の関係が、定量的に明らかになった。

(2)有機薄膜のアルカリドーブの研究では、STMにより、ドーブに伴う分子レベルの構造の変化と電子状態改質との関係を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We aimed electronic and structural controll of the organic semiconductors using Moire potential distribution of graphene surface on metal substrate. Special stress was put on the alkali-metal doping of molecular layers on graphene. In the limited period of this study, we achieved two main subjects; (1) detailed characterization of the Moire potential distribution of graphene and (2) structural and electronic characterization of the alkali-doped organic films.

(1) Using surface sensitive He atom scattering, we quantify the force constant of the graphene-substrate bonding interms of the Debye temperature and clarify the in-plane distribution of the force constant which is quite relevant in the formation of the Moire-potential distribution.

(2) The structural detail of the K-doped monolayer of picene and coronene were studied in the molecular scale using STM. We clarify the presence of the alkali-induced reordering of the organic layer, which is in close relation to the electronic structure.

研究分野：表面科学

キーワード：grapehe モアレ 有機半導体 アルカリドーピング

## 1. 研究開始当初の背景

有機半導体薄膜の電子物性制御は有機エレクトロニクスの喫緊の課題である。特に、テンプレート基板を利用した分子膜の構造、配向の均一化や、異種元素ドーピングによる電子状態の制御が求められている。

## 2. 研究の目的

本研究では、金属表面上のグラフェンに誘起される長周期のモアレに伴う表面ポテンシャルの分布(モアレポテンシャル分布)を利用し、上記の有機半導体薄膜制御における課題である、有機薄膜の構造制御、及びドーピングの制御を目的とする。本研究では実用環境を重視し、室温環境下において研究を行う。

## 3. 研究の方法

研究の第一段階では、グラフェンのモアレポテンシャル分布の詳細を表面敏感な He 原子線回折と走査トンネル顕微鏡により計測する。また、有機半導体薄膜にアルカリ金属をドーピングしたときの分子レベルの構造と電子状態変化の詳細を走査トンネル顕微鏡で捉える。その後の段階において、グラフェン上に有機薄膜を作製し、モアレポテンシャル分布を利用した有機薄膜の構造制御や、アルカリ元素の選択吸着を利用したドーピングの制御を試みる。

## 4. 研究成果

本研究期間の範囲内においては、上記の研究計画第一段階のテーマにおいて十分興味深い成果が得られたため、これに多くのエフォートを費やした。一方、グラフェン上の有機分子の系では、低温環境下では興味深い現象が得られるものの、室温下では分子の安定性が十分でないことがわかった。本研究では応用を鑑み、室温環境下で見られる現象を優先して研究する方針であるため、この方向の研究は追求しないこととした。

以下では、主に本研究の基礎段階で得られた成果として、(1)He 原子線散乱によるグラフェンのモアレポテンシャル分布の評価、および(2)アルカリドーピングに伴う有機半導体薄膜の構造評価の研究の成果を述べる。また、最後に(3)グラフェン上での有機分子薄膜形成とドーピングに関する基礎的検討について述べる。

### (1) He 原子線散乱によるグラフェンのモアレポテンシャル分布の評価

グラフェンのモアレポテンシャル分布は、グ

ラフェンと基板との相互作用により生じる。このため、この層間の相互作用を理解することは重要である。しかし、これまで直接的にこの相互作用を計測する手段は限られていた。本研究では、グラフェンのみの振動を敏感に計測できる He 原子線散乱の特徴をいかし、グラフェンの上下振動に対応するデバイ温度を得ることで、グラフェン-基板間結合を定量化した。さらに、散乱スペクトルから、グラフェン基板間結合の面内分布の情報を取り出した。これにより、グラフェン-基板層間結合とその分布を定量的に評価できるようになった。

実験では、Pt(111), Ru(0001)の2種類の基板と graphene との相互作用を検討した。相互作用の基準として、HOPG を用い、層間相互作用が分子間力である場合の標準試料とした。

He 原子線回折のデバイワラー減衰を利用して、グラフェンのデバイ温度を見積もったところ、Pt(111)上と Ru(0001)上では大きく異なり、Ru の場合は Pt 上の場合に比べてデバイ温度が約3倍となった。これは層間の結合力定数が3倍強いことを示す。一方で、Pt 上のグラフェンデバイ温度は、HOPG のそれと同様だったことから、Pt(111)上ではグラフェンは分子間力で支持されていることがわかった。

さらに、Ar 原子線散乱によると、Ru(0001)上のグラフェンからの散乱はデバイ温度が高い領域と低い領域の二領域からの散乱の足し合わせとして表せることがわかった。DFT 計算との比較の結果、この二領域は、モアレポテンシャル分布の凹部と凸部であることがわかった。さらに、モアレの凹部では層間相互作用が強く、デバイ温度が高い状態であるのに対し、モアレの凸部のデバイ温度は分子間力程度となっていることがわかった。

以上のように、モアレポテンシャル分布を生み出すグラフェン-基板間結合とその面内分布を詳細に評価することが出来た。これは、グラフェンの"かたさ"を希ガス分子という低エネルギーで不活性な"ボール"の跳ね返りで評価する、という直感的な手法である。

### (2) 有機半導体薄膜へのアルカリドーピングの微視的評価

有機半導体分子膜へのアルカリ元素ドーピングは有機半導体への電荷注入法、電子状態変調法として注目されている。このためこれまで比較的多くの研究がなされてきているが、多くの基礎研究は電子状態のみを観察している。しかし、分子間の結合が弱い有機薄膜の場合、アルカリ元素等のドーパントの注入は、膜の構造に大きく影響を与えるものと考えられる。加えて有機薄膜では、その構造と電子状態が強く関連する。これらによ

り、有機薄膜のドーピングの理解において、ドーピングに伴う構造変化に注目した研究が望まれるが、これまで研究例は多くなかった。本研究では、アルカリドーピングにより大きな電子状態変調が知られている系として、(2-1)picene や coronene などの芳香族分子への K ドーピングと、(2-2)フタロシアン分子への K ドーピングに注目した。

(2-1) Picene や coronene などの芳香族分子へ K をドーピングすると、一分子あたり 3 原子のドーピングにより、系の電子状態が超伝導転移をおこすことが知られており、注目されてきた。このような系を基礎的に研究するために、picene や coronene の単分子層に K を添加していった場合の構造の変化を走査トンネル顕微鏡で観察した。同時に、電子状態の変化を光電子分光により計測した。

その結果、picene 及び coronene の両単分子層とも、一分子あたり 3 原子のアルカリドーピングにより、構造が大きく再構成することがわかった。この構造から、分子間にアルカリ元素が入り込んだ構造をとっていることが予想された。さらにこの構造再構成に伴い、分子膜の電子状態は大きく変化することがわかった。特にフェルミ準位近傍に新たな電子状態が出現し、系が金属に近い状態になっていることが明らかになった。このような特異な状態は、分子膜の再構成構造と関連していることが明らかになった。

(2-2)フタロシアンへのアルカリ元素ドーピングでは、一分子あたり 1-3 原子程度のアルカリ元素添加により、大きな電気伝導性の上昇が見られ、一方でそれ以上のドーピングによくと電気伝導性が低下することが見られ、アルカリ元素ドーピングに伴う絶縁体-金属-絶縁体転移が提案されてきた。しかし電子状態計測からは、そのような転移はこれまで確認されておらず、ドーピングに伴う電気伝導性変化のメカニズムは未解明である。

本研究では、(2-1)と同様の手法により、フタロシアン単分子層への K ドーピングの過程を STM で分子レベルにて観察した。その結果、一分子あたり 1-2 原子の K ドーピングにより、分子膜の配列構造がそれぞれ特有の構造に変化することがわかった。この構造から、アルカリ元素が分子間に入り込んだ構造であることが考えられた。しかし、これ以上のドーピングにより、膜は無秩序化が見られた。

一方、ドーピングの過程において、電子状態はフェルミ準位近傍に K 元素由来の状態が形成されたが、それがドーピングとともに大きく変化することはなく、絶縁体-金属転移は確認されなかった。以上の知見から、ドーピングに伴う系の電気伝導性の変化は、主に分子膜の構造変化によるところが大きいことを示した。

(3) 以上の基礎的知見をもとに、グラフェ

ンのモアレポテンシャルを印可した場合の有機薄膜の制御を試みた。ここでは、その基礎として、グラファイト上での有機膜の単分子層の分子レベル観察とそのドーピングを検討した。

実験は、(2-1)段階と同様の分子膜とその K ドーピングに着目し、走査トンネル顕微鏡と光電子分光とで構造と電子状態が計測できるかを検討した。その結果、電子状態は(2-1)段階と同様に計測が可能であったものの、STM において分子構造を安定して計測することが著しく困難であった。これを安定して計測するには、低温環境が必要であることがわかった。ここで、本研究では、実用有機デバイスで重要となる室温下での状態に注目して行うため、低温環境が必要となる研究は中止した。本研究ではより基礎的な研究のために、単純な分子に注目したが、これらは不活性であり、グラファイト上へ十分強い吸着が見られなかった。本研究の最終目標の達成のためには、より大きな分子や反応性の強い分子等で、グラフェン上へ分子の安定吸着を実現することが必要である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 15 件)

1. Probing interlayer interactions between graphene and metal substrates by Supersonic Rare-Gas Atom Scattering  
H. Shichibe, Y. Satake, K. Watanabe, A. Kinjyo, A. Kunihara, Y. Yamada, M. Sasaki, W. W. Hayes and J. R. Manson  
Phys. Rev. B (in press)

2. In situ synchrotron radiation photoemission study of ultrathin surface oxides of Ge(111)-c(2 x 8) induced by supersonic O<sub>2</sub> beams  
Ryuta Okada, \*Akitaka Yoshigoe, Yuden Teraoka, Yoichi Yamada, and Masahiro Sasaki  
Appl. Phys. Express 8, 025701 (2015)

3. Synthesis of graphene nanoribbons from amyloid fibrils by solid-phase graphitization using liquid gallium catalyst  
Katsuhisa Murakami, Tianchen Dong, Yuya Kajiwara<sup>1</sup>, Takaki Hiyama, Ryuichi Ueki, Gai Ohashia<sup>1</sup>, Kentaro Shiraki, Yoichi Yamada and Jun-ichi Fujita  
MRS Proceedings 1658 (2014)

4. Microscopic Structure of K-Doped Organic Monolayers  
Masahiro Yano, Ryosuke Okada, Megumi Endo, Ryosuke Shimizu, Yuri Hasegawa, \*Yoichi Yamada, Masahiro Sasaki  
e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. 12 (2014) p. 330-333

5. In-situ synchrotron radiation photoelectron spectroscopy study on oxidation of Ge(100)-2x1 surface by means of supersonic oxygen molecular beam  
\*Akitaka Yoshigoe, Yuden Teraoka, Ryuta Okada, Yoichi Yamada, and Masahiro Sasaki  
J. Chem. Phys. 141, 174708 (2014)

6. Reordering and Disordering of Copper Hexadecafluorophthalocyanine Monolayer by K Doping  
Yuri Hasegawa, \*Yoichi Yamada, Masahiro Sasaki  
J. Phys. Chem. C 118, 24490 (2014)

7. Well-Ordered Monolayers of Alkali-doped Coronene and Picene: Molecular Arrangements and Electronic structures  
Masahiro Yano, Megumi Endo, Yuri Hasegawa, Ryosuke Okada, Yoichi Yamada, Masahiro Sasaki  
J. Chem. Phys. 141, 034708 (2014)

8. Charge-Separated Fmoc-peptide -Sheets: Sequence-Secondary Structure Relationship for Arranging Charged Side Chains on Both Sides  
Toru Nakayama, Taro Sakuraba, Shunsuke Tomita, Akira Kaneko, Eisuke Takai, Kentaro Shiraki, Kentaro Tashiro, Noriyuki Ishii, Yuri Hasegawa, Yoichi Yamada, Reiji Kumai, and Yohei Yamamoto  
Asian J. Org. Chem. 3, 1182. (2014)

9. Cysteine Inhibits Amyloid Fibrillation of Lysozyme and Directs the Formation of Small Worm-Like Aggregates through Non-Covalent Interactions  
Eisuke Takai, Ken Uda, Shuhei Matsushita, Yui Shikiya, Yoichi Yamada, and Kentaro Shiraki, Tamotsu Zako and Mizuo Maeda  
Biotechnol Progress 30, 470 (2014)

10. SCANNING ELECTRON MICROSCOPE IMAGING OF AMYLOID FIBRILS  
Eisuke Takai, Gai Ohashi, Ryuichi Ueki, Yoichi Yamada, Jun-Ichi Fujita and Kentaro Shiraki  
American Journal of Biochemistry and Biotechnology 10 (1): 31-39, 2014

11. coronene 単分子層へのアルカリ金属吸着

遠藤めぐみ、矢野雅大、長谷川友里、岡田遼介、山田 洋一、佐々木正洋  
表面科学, 34, 432 (2013)

12. 膠膜表面に及ぼす加熱処理の影響  
福田 喜美子、長谷川 友里、松井 暁子、山田 洋一、佐々木 正洋、白木 賢太郎  
C & I Commun Vo.38 No.3(2013)

13. Preferential adsorption of C60 molecules to step edges of the Si(110)-16x2 single domain surface  
\*Y Yokoyama, Y Yamada, H Asaoka and M Sasaki  
Journal of Physics: Conference Series 417, 012036 (2013)

14. Ordering of C60 on One-dimensional Template of Single-Domain Ge(110)-16x2 and Si(110)-16x2 Surfaces  
Yuta Yokoyama, Asawin Sinsarp, \*Yoichi Yamada, Hidehito Asaoka and Masahiro Sasaki  
Appl. Phys. Express, 5, 025203 (2012)

15. Adsorption and disruption of lipid bilayers by nanoscale protein aggregates  
Atsushi Hirano, Hiroki Yoshikawa, Shuhei Matsushita, Yoichi Yamada, and \*Kentaro Shiraki  
Langmuir 28, 3887 (2012)

[学会発表](計 40 件)

1. DNTT 多層膜の成長過程の分子レベル観察  
長谷川 友里、山田 洋一、佐々木 正洋、若山 裕  
第 62 回応用物理学会春期学術講演会  
東海大学湘南キャンパス 神奈川県平塚市  
2015 年 3 月 11-14 日

2. 超音速希ガス原子線を用いた Pt(111)上の graphene と h-BN の状態計測  
生津 達也、金城 厚、國原 淳、山田 洋一、佐々木 正洋  
第 62 回応用物理学会春期学術講演会  
東海大学湘南キャンパス 神奈川県平塚市  
2015 年 3 月 11-14 日

3. Well-Ordered Monolayers of Alkali-doped Coronene and Picene  
Y. Yamada, M. Yano, M. Endo, R. Shimizu, Y. Hasegawa, M. Sasaki  
Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2014)  
Hapna Beach Prince Hotel, Hawaii, Dec.7-11, 2014

4. Molecular arrangements and electronic modification of coronene and picene monolayers by K-doping  
M. Yano, M. Endo, R. Okada, Y. Hasegawa, Y. Yamada, M. Sasaki  
Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2014)  
Hapna Beach Prince Hotel, Hawaii, Dec.7-11, 2014

5. K ドープしたフタロシアニン単分子層の分子レベル構造と電子状態  
長谷川友里, 山田洋一, 佐々木正洋, 若山裕  
第 34 回表面科学学術講演会  
島根県立産業交流会館(くにびきメッセ) 島根県松江市 2014 年 11 月 6 日(木)~ 8 日(土)

6. 金属及び半導体表面上での picene 分子膜の成長過程計測  
清水亮介, 矢野雅大, 遠藤めぐみ, 佐々木正洋, 山田洋一  
第 34 回表面科学学術講演会  
島根県立産業交流会館(くにびきメッセ) 島根県松江市 2014 年 11 月 6 日(木)~ 8 日(土)

7. He 原子線散乱によるアルカリドーピングした有機単分子層の構造計測  
國原淳, 金城厚, 生津達也, 山田洋一, 佐々木正洋  
第 34 回表面科学学術講演会  
島根県立産業交流会館(くにびきメッセ) 島根県松江市 2014 年 11 月 6 日(木)~ 8 日(土)

8. He 原子線散乱を用いた K ドープ coronene 分子層の構造変化の計測  
國原淳, 七辺寛幸, 金城厚, 山田洋一, 佐々木正洋  
第 61 回応用物理学会春期学術講演会  
青山学院大学相模原キャンパス 神奈川県相模原市 2014 年 3 月 17~20 日

9. K ドープした picene 単分子層の微視的構造  
清水亮助, 矢野雅大, 岡田遼介, 遠藤めぐみ, 山田洋一, 佐々木正洋  
第 61 回応用物理学会春期学術講演会  
青山学院大学相模原キャンパス 神奈川県相模原市 2014 年 3 月 17~20 日

10. K ドープされたフタロシアニン単分子膜の秩序形成  
長谷川友里, 山田洋一, 佐々木正洋, 若山裕  
2013 年真空・表面科学合同講演会  
つくば国際会議場 茨城県つくば市 2013/11/26~28

11. カリウム吸着による芳香族系単分子層の構造変化  
矢野雅大, 岡田遼介, 遠藤めぐみ, 石津友康, 長谷川友里, 山田洋一, 佐々木正洋  
2013 年真空・表面科学合同講演会  
つくば国際会議場 茨城県つくば市 2013/11/26~28

12. Li, K, Cs ドープによる coronene 分子膜の微視的構造変化  
岡田遼介, 矢野雅大, 遠藤めぐみ, 佐々木正洋, 山田洋一  
2013 年真空・表面科学合同講演会  
つくば国際会議場 茨城県つくば市 2013/11/26~28

13. Structural and Electronic changes of potassium adsorbed coronene monolayer  
Masahiro Yano, Megumi Endo, Ryo Okada, Yuri Hasegawa, Yoichi Yamada, and Masahiro Sasaki  
ACSIN-12 2013 年 11 月 4~8 日  
Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, Japan

14. Doping of organic semiconductor molecules with Alkali metal  
Yuri Hasegawa, Yoichi Yamada, Masahiro Sasaki  
ACSIN-12 2013 年 11 月 4~8 日  
Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, Japan

15. Microscopic of Structure of metal-doped Organic layers  
Y. Yamada, M. Yano, M. Endo, R. Okada, Y. Hasegawa, and M. Sasaki  
ACSIN-12 2013 年 11 月 4~8 日  
Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, Japan

16. STM investigation of aromatic molecule films doped with alkali-metals  
M. Endo, M. Yano, R. Okada, R. Shimizu, T. Ishidu, Yuri Hasegawa, Y. Yamada and M. Sasaki  
ACSIN-12 2013 年 11 月 4~8 日  
Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, Japan

17. 有機半導体分子層への金属 / 分子ドーピングの微視的観察  
山田洋一  
高分子学会 第 28 回茨城地区「若手の会」交流会  
2013 年 10 月 7~8 日 つくばセミナーハウス 茨城県つくばみらい市

18.K ドープによるフタロシアニン単分子膜の構造変化  
長谷川友里、山田洋一、佐々木正洋、若山裕  
高分子学会 第 28 回茨城地区「若手の会」  
交流会  
2013年10月7~8日 つくばセミナーハウス  
茨城県つくばみらい市

19.有機半導体分子への異種分子ドーピング  
における分子間相互作用の効果  
長谷川友里、山田洋一、佐々木正洋、若山裕  
第 74 回応用物理学会秋期学術講演会  
同志社大学京田辺キャンパス 京都府京田  
辺市 2013年9月16~20日

20.異なる基板上の coronene 分子層へのカリ  
ウム吸着  
矢野雅大、遠藤めぐみ、長谷川友里、岡田遼  
介、石津友康、山田洋一、佐々木正洋  
第 74 回応用物理学会秋期学術講演会  
同志社大学京田辺キャンパス 京都府京田  
辺市 2013年9月16~20日

21.超音速希ガス原子線散乱による金属基板  
上単層 graphene の計測  
七辺寛幸、金城厚、國原淳、山田洋一、佐々  
木正洋  
第 74 回応用物理学会秋期学術講演会  
同志社大学京田辺キャンパス 京都府京田  
辺市 2013年9月16~20日

22.アルカリドープによる有機分子膜の物性  
制御  
遠藤めぐみ、矢野雅大、岡田遼介、山田洋一、  
佐々木正洋  
第 74 回応用物理学会秋期学術講演会  
同志社大学京田辺キャンパス 京都府京田  
辺市 2013年9月16~20日

24.Alkali Adsorption on Coronene  
Monolayer  
Y. Yamada, M. Yano, M. Endo, Y. Hasegawa  
R. Okada, M. Sasaki  
2013 NIMS conference 2013.7.1-3 EPOCAL  
筑波 Tsukuba, Ibarki

25.STM investigation of  
alkali-intercalated [n]phenacenes  
monolayer  
T. Ishizu, M. Yano, M. Endo, Y. Hasegawa,  
S. Sato, Y. Yamada, M. Sasaki  
2013 NIMS conference 2013.7.1-3 EPOCAL  
筑波 Tsukuba, Ibarki

26.K and Li Adsorption on Coronene layers  
on Different Substrates  
Masahiro Yano<sup>1\*</sup> Megumi Endo<sup>2</sup>, Yuri  
Hasegawa<sup>1</sup>, Ryosuke Okada<sup>1</sup>,  
Yoichi Yamada<sup>1</sup> and Masahiro Sasaki<sup>1</sup>  
2013 NIMS conference 2013.7.1-3 EPOCAL  
筑波 Tsukuba, Ibarki

27 超音速希ガス原子線散乱による金属基板  
上単層 graphene の振動状態計測  
金城厚 七辺寛幸 渡邊研人 山田洋一  
佐々木正洋  
第 60 回 応用物理学会春季学術講演会  
神奈川工科大学, 神奈川県厚木市 2013年3  
月27日 - 2013年3月30日;

〔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  
<http://bukko.bk.tsukuba.ac.jp/~surf/lab/>

6. 研究組織  
(1)研究代表者  
山田洋一 ( YAMADA, Yoichi )  
筑波大学・数理物質系・講師  
研究者番号: 20435598