

令和元年5月22日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K04630

研究課題名(和文) 個々の有機分子を自己組織的に配列させた超高密度記録媒体の試作

研究課題名(英文) Fabrication of high density storage using self-organized organic molecules

研究代表者

鈴木 孝将 (SUZUKI, TAKAYUKI)

福岡大学・工学部・教授

研究者番号：10580178

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：Ge/Si(001)ミッシングダイマー列にPTCDA分子やペンタセン分子を少量吸着させたところ、当初の予想に反して自己組織化が起こらないことが分かった。そこで、その原因を探るために、Si(001)清浄表面上にペンタセン分子を吸着させて初期成長過程をSTMで詳細に調べる実験と、Ge(001)清浄表面上にPTCDA分子を少量吸着させてその化学吸着構造をSTMとDFTで詳細に調べる実験を行った。さらに、極低温で超電導になることが報告されているSi(111)- $7\times 3$ -In表面構造をXPSとSTMとDFTで詳細に調べる実験も行った。それぞれの結果を国際英文誌に投稿した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

1分子が1ビットに対応する記録媒体が出来れば、現在のフラッシュメモリに代表される記録媒体の記録密度を大幅に向上させることができる。一方、シリコン無機半導体と有機半導体から成るハイブリッド・分子エレクトロニクス素子の実現には、無機・有機半導体界面を原子レベルで観察して制御する技術が重要である。上記2つのデバイスの実現に関連する共通技術として、シリコンやゲルマニウムといった典型的な無機半導体上での、PTCDA分子やペンタセン分子といった典型的なn型有機半導体の化学吸着構造や成長過程を原子レベルで詳細に調べることで、無機・有機半導体界面の構造や性質を制御する方法を研究した。

研究成果の概要(英文)：We found that PTCDA and pentacene molecules were not self-ordered on the missing dimer row formed on the Ge/Si(001) surface. Therefore, in order to investigate its reason, we have carried out STM and DFT studies of initial growth of pentacene thin film on Si(001) substrate, and adsorption and self-ordering of PTCDA molecules on Ge(001). Furthermore, we also studied surface structure of the Si(111)- $7\times 3$ -In that is known to be surface super conductor at low temperature by means of XPS, STM and DFT. Each research result was published in international journals.

研究分野：表面物理

キーワード：走査トンネル顕微鏡 ナノ表面・界面

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

### 1. 研究開始当初の背景

これまで申請者らは、シリコン上の有機半導体から成るハイブリッド・分子エレクトロニクス素子の実現に向けた基礎研究として、Si(001)-2×1 表面上での多環芳香族有機分子の吸着構造を研究してきた。その過程で、Si(001)表面上に数原子層の Ge を真空蒸着することで作製したミッシングダイマー列構造(Ge ダイマーが横一列に並んで抜けた構造)上に、dibenzo[a,j]coronene (DBC)分子を真空蒸着すると、個々の DBC 分子がミッシングダイマー列に沿って自己組織的に規則配列する現象を発見した。

一方で、本研究で用いた 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA)分子を Si(001)-2×1 表面上に化学吸着させた研究も行い、Si(001)表面上に吸着した PTCDA 分子の吸着構造を、走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy: STM)の探針を用いて可逆的に繰り返し 180°回転させられることを発見した。

これら上記の 2 つの研究成果を融合させて、PTCDA 分子を Ge/Si(001)上のミッシングダイマー列構造に沿って自己組織的に規則配列させて、STM 探針で吸着構造を 180°回転させるスイッチング動作をさせることにより、1 個の PTCDA 分子が 1 ビットに相当する様な超高密度記録媒体の原理実証プロトタイプを試作することを着想した。

### 2. 研究の目的

上記のこれまでの研究成果をもとに、本研究では PTCDA/Ge/Si(001)構造の超高密度記録媒体の原理実証プロトタイプを試作する。まず初めに、Ge/Si(001)表面上のミッシングダイマー列構造上に PTCDA 分子を化学吸着させて、分子が自己組織的に規則配列する作製条件を明らかにする。そして、規則的に配列した PTCDA 分子上で、STM 探針を用いて吸着構造を 180°回転させるスイッチング動作が可能となる条件を明らかにする。最後に、STM のバイアス電圧とトンネル電流を変化させて分子の吸着構造が 180°回転する確率を調べ、回転動作の物理的な原理の詳細を明らかにする。

### 3. 研究の方法

本研究では、Ge/Si(001)表面上に個々の PTCDA 分子を自己組織的に規則配列させて、1 個の PTCDA 分子が 1 ビットに相当する様な超高密度記録媒体の原理実証プロトタイプを試作する。実験装置は、福岡大学に設置されている JEOL 社製の超高真空 STM 装置(JSTM-4500XT 改)を使用する。本装置には石英坩堝の PTCDA 蒸着装置が既に備わっているので、それを使用する。また Ge 蒸着装置は、現在装着されている Ag 蒸着装置の Ag を Ge に変更して使用する。

### 4. 研究成果

(1) まず Ge 蒸着装置に関して、当初予定していた Ag 蒸着装置の Ag を Ge に変更して、Ge 蒸着を行ったところ、蒸着装置のタングステンフィラメントが Ge と合金化して断線し、うまく Ge 蒸着を行えないことが分かったので、新たにアルミナ坩堝の Ge 蒸着装置を製作して Ge 蒸着を行えるようにした。そして、Si(001)基板上に Ge 蒸着を行い、Ge/Si(001)ミッシングダイマー列を作製することに成功した。その後、この表面に PTCDA 分子を少量吸着させたところ、当初の予想に反して分子がミッシングダイマー列に沿って規則的に化学吸着する自己組織化が起らず、ランダムに吸着することが分かった。

次に、吸着させる分子を PTCDA から基板表面との相互作用が弱いペンタセンへと変更して、同様の実験も行ってみたが、ペンタセン分子でも予想に反して自己組織化が起らなかった。DBC 分子では起きた自己組織化が PTCDA やペンタセン分子で起らない理由は現在検討中であるが、基板との相互作用が強く表面拡散が起き難いためではないかと考えている。今後は、ペンタセンよりさらに相互作用が弱い分子を使って、再度挑戦を試みる予定である。

また、ミッシングダイマー列上で PTCDA 分子やペンタセン分子の自己組織化が起らない理由を探るために、基本に立ち戻って Si(001)清浄表面上にペンタセン分子を吸着させて初期成長過程を詳細に調べる実験を行った。その結果、まず最初に表面に平行に吸着した分子 2 層から成るウェッティング層が形成されることや、そのウェッティング層の上に表面に垂直に吸着した分子の結晶層が形成されること等を発見した。その結果は論文にまとめて英文誌に投稿した。

(2) 学内資金による特別招聘外国人研究者との共同研究で、Ge(001)清浄表面上に室温で PTCDA 分子を少量吸着させて、その化学吸着構造を走査トンネル顕微鏡を使って詳細に調べた。その結果、Ge(001)清浄表面上では PTCDA 分子の化学吸着構造は種類しか存在しないことが分かった。これは、複数の化学吸着構造が現れる Si(001)清浄表面上での結果とは異なる結果である。さらに東京大学の理論計算の研究グループと協力して、第一原理計算による STM シミュレーション

オン像を計算して、この Ge(001)表面上の化学吸着構造を原子レベルで解明した。これらの結果は、国際英文誌に学術論文として投稿した。さらに、200 程度の基板温度で Ge(001)清浄表面上に PTCDA 分子を吸着させると、分子が分子間相互作用により自己組織的に整列することも発見した。その結果は論文にまとめて英文誌に投稿した。

(3) 在外研究員として滞在したウォーリック大学とデュイスブルク・エッセン大学との共同研究で、極低温で超電導になることが報告されている Si(111)- $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In 表面の In 吸着量を X 線光電子分光を用いて調べた。また、その表面構造を低温 STM と第一原理計算で詳細に調べた。その結果は論文にまとめて英文誌に投稿した。さらに、この Si(111)- $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In 表面上に、電子受容性の有機半導体である 7,7,8,8 tetracyanoquinodimethane (TCNQ)分子を吸着させて、その化学吸着構造を低温 STM で調べた。その結果、分子吸着後の表面では、TCNQ と In から成る 2 次元金属有機構造体(Surface confined Metal Organic Network: SMON)が形成され、その周りで $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$  構造が  $5\times 5$  構造へと表面構造相転移を起こすことが分かった。この結果は現在論文にまとめており、英文誌に近々投稿予定である。

## 5 . 主な発表論文等

### [雑誌論文](計 7 件)

- I.I. Rzeźnicka, H. Horino, K. Yagyu, T. Suzuki, S. Kajimoto, H. Fukumura, “Chlorine adlayer-templated growth of a hybrid inorganic–organic layered structure on Au(111)”, *Surf. Sci.* 652 (2016) 46-50.
- P. Kocán, Y. Yoshimoto, K. Yagyu, H. Tochiara, T. Suzuki, “Adsorption of PTCDA on Ge(001)”, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 3320-3326.
- K. Yagyu, K. Takahashi, H. Tochiara, H. Tomokage, T. Suzuki, “Neutralization of an epitaxial graphene grown on a SiC(0001) by means of palladium intercalation”, *Appl. Phys. Lett.* 110 (2017) 131602-1-131602-5.
- Y. Orimoto, K. Otsuka, K. Yagyu, H. Tochiara, T. Suzuki, Y. Aoki, “Theoretical Study of Cu Intercalation through a Defect in Zero-Layer Graphene on SiC Surface”, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 7294-7302.
- T. Suzuki, J. Lawrence, M. Walker, J.M. Morbec, P. Blowey, K. Yagyu, P. Kratzer, G. Costantini, “Indium coverage of the Si(111)- $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In surface”, *Phys. Rev. B*, 96 (2017) 035412-1-035412-7.
- T. Suzuki, K. Yagyu, H. Tochiara, “Initial Growth of Pentacene Thin Film on Si(001) substrate”, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 2996-3003.
- P. Kocán, B. Pieczyrak, L. Jurczyszyn, Y. Yoshimoto, K. Yagyu, H. Tochiara, T. Suzuki, “Self-ordering of chemisorbed PTCDA molecules on Ge(001) driven by repulsive forces”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 9504-9511.

### [学会発表](計 16 件)

- 柳生数馬、高橋和敏、栃原浩、友景肇、鈴木孝将、SiC(0001)表面上に成長したグラフェン膜への Pd インターカレーション、日本物理学会第 71 回年次大会、2016
- 柳生数馬、栃原浩、友景肇、鈴木孝将、SiC(0001)表面上に成長したゼロ層グラフェンへのパラジウムインターカレーション、九州表面・真空研究会 2016(兼第 20 回九州薄膜表面研究会)、2016
- K. Yagyu, K. Takahashi, H. Tochiara, H. Tomokage, T. Suzuki, Neutralization of a graphene grown on the SiC(0001) by means of pd intercalation, International Conference on Advanced Nano Materials 2016, 2016
- 鈴木孝将, J. Lawrence, P. Blowey, G. Costantini, Si(111)- $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In 表面上への TCNQ 吸着による表面構造相転移、日本物理学会秋季大会、2016
- K. Yagyu, K. Takahashi, H. Tochiara, H. Tomokage, T. Suzuki, Neutralization of an epitaxial graphene on the SiC(0001) by means of palladium intercalation, The 13<sup>th</sup> Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures 2016, 2016
- 鈴木孝将, J. Lawrence, P. Blowey, G. Costantini, Si(111)- $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In 表面上への TCNQ 吸着による表面構造相転移、物性研短期研究会、2016
- 柳生数馬、高橋和敏、栃原浩、友景肇、鈴木孝将、Pd のインターカレーションによる電氣的に中性なグラフェンの生成
- 鈴木孝将, J. Lawrence, P. Blowey, G. Costantini, In 吸着 Si(111)表面上への TCNQ 吸着、日本物理学会第 72 回年次大会、2017
- 柳生数馬、大島義文、栃原浩、鈴木孝将、グラフェンと SiC 基板間にインターカレートした金属層の厚さ評価、日本物理学会第 72 回年次大会、2017
- T. Suzuki, J. Lawrence, M. Walker, J. M. Morbec, P. Blowey, K. Yagyu, P. Kratzer, G. Costantini, Indium coverage on Si(111)- $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In surface, 33rd European Conference On Surface Science, 2017
- 鈴木孝将, J. Lawrence, M. Walker, J. M. Morbec, P. Blowey, 柳生数馬, P. Kratzer, G. Costantini,

Si(111)- $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -In 再構成構造の In 吸着量、日本物理学会秋季大会、2017  
柳生数馬、栃原浩、鈴木孝将、SiC(0001)表面に成長したグラフェン膜へのロジウム原子吸着、  
日本物理学会第 73 回年次大会、2018  
K. Yagyu, H. Tochihara, T. Suzuki, Relation of kinds of intercalated metallic atoms and charge transfer,  
International Symposium on Epitaxial Graphene, 2017  
鈴木孝将、柳生数馬、栃原浩、Si(001)- $2 \times 1$  表面上のペンタセン薄膜成長の STM 観察、日  
本物理学会秋季大会、2018  
柳生数馬、栃原浩、鈴木孝将、SiC(0001)表面に成長したグラフェン膜へのロジウム原子イン  
ターカレーション、日本物理学会秋季大会、2018  
T. Suzuki, K. Yagyu, H. Tochihara, Initial growth of pentacene thin film on Si(001) substrate, Pacific  
Rim Symposium on Surface, Coating & Interfaces 2018, 2018

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tl.fukuoka-u.ac.jp/~yagyu/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：柳生数馬

ローマ字氏名：Yagyu, Kazuma

所属研究機関名：福岡大学

部局名：工学部

職名：助教

研究者番号(8桁)：90609471

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：栃原浩

ローマ字氏名：Tochihara, Hiroshi

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。