JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	シリコン(001) 2×1表面上に配向した個々の4,4"-ジアミノpターフェニル分子の走査型トンネル顕微鏡によるナノスケール解析
Author(s)	Amer Mahmoud, Amer Hassan
Citation	
Issue Date	2014-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/12299
Rights	
Description	Supervisor:富取　正彦，マテリアルサイエンス研究科，博士

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

氏　　名	AMER MAHMOUD AMER HASSAN
学　位　の　種　類	博士（マテリアルサイエンス）
学　位　記　番　号	博材第 350 号
学位授与年月日	平成 26 年 9 月 24 日
論　文　題　目	Nanoscale analysis of alignment of individual 4,4”-diamino-*p*-terphenyl molecules deposited on Si(001)-2×1 observed by scanning tunneling microscopy（シリコン(001) 2×1 表面上に配向した個々の 4,4"-ジアミノ *p* ターフェニル分子の走査型トンネル顕微鏡によるナノスケール解析）
論文審査委員	主査　富取　正彦　　北陸先端科学技術大学院大学　教授 水谷　五郎　　同　教授 村田　英幸　　同　教授 大島　義文　　同　准教授 重川　秀実　　筑波大学　教授

論文の内容の要旨

Organic molecular electronics has attracted much interest to fabricate innovative products with high performance at low cost, and furthermore to open novel architecture for future device processes. To improve their characteristic performance, the conformational alignments and bonding states of individual organic molecules in the devices are crucial. Selection and preparation of molecule-binding substrates also dominate the performance, and a wide-ranging survey for the molecule-substrate combination is indispensable.

In this study scanning tunneling microscopy (STM) observation was conducted for 4,4”-diamino-*p*-terphenyl (DAT) molecules deposited on a clean reconstructed Si(001)-(2×1) surface at room temperature (RT). The Si surface can be a good candidate for a substrate to examine molecular adsorption. In this study, the linear but twisted π-conjugated framework of DAT, were mostly revealed to lie down laterally on the surface, which has a linear framework consisting of a central benzene ring and two phenyl rings (terphenyl) terminated with two amino groups at both ends.

The DAT was evaporated by heating a crucible containing the DAT at a temperature ranged from 418 to 433 K, which was below the DAT melting temperature of ~510 K. The depositing amount of the DAT molecules on the Si(001) surface was controlled by changing the opening time of a mechanical shutter over the crucible, ranging from a few seconds to a few minutes.

The majority of DATs were tilted laterally at about 17° with respect to the direction of a Si dimer row on the surface, though a variety of DAT configuration with different angles was found by STM. The histograms of the tilted angles at low coverages (0.04 molecule/nm^2) showed that the most frequent angle was 17°. The DATs tilted at 17° looked hollow at the center and their apparent

height was lower than that of other configurations of DAT in STM images. This indicates that the DAT tends to take a double arched shape at the tilted angle of 17° in a stable conformation with butterfly-like bonding through the central ring to a Si dimer as well as the two amino groups bonded to respective Si atoms on the dimer row.

The DAT molecules adsorbed on the Si(001) surfaces at low coverages were annealed at 523 K for 1 min, and the surfaces were examined by STM. The number at 17° increased from 50% to about 80%, while the number of molecules at a tilted angle of 8° and 0° decreased less than 15%, and the number at other angles diminished within our total counting of about 250 protrusions. It is probable that the protrusion at 17° was the most stable irrespective of annealing, corresponding to a chemical configuration of DAT absorbed on the Si(001)-(2×1) surface. The deposition amount of DAT was increased to 0.24 molecule/nm^2 and annealed at 523 K for 1 min. STM images showed that the DAT at high coverages (0.24 molecules/nm^2 or more) turned out to be linearly ordered structure running to the direction of about 22° with respect to the Si dimer row.

The results obtained in this study showed that the amino groups of molecules interacted with Si surfaces at RT, and phenyl rings also interacted with Si dimers between their π state electron orbitals. The well-defined Si surface exhibited to hold the proper characteristics to reveal the interaction with the molecules. The results also showed the potential for the DAT and Si system leading to a fundamental layer to grow the overlayer with their well-defined configuration for future molecular electronics.

Keywords: molecule; diamino-*p*-terphenyl; silicon; butterfly bonding; scanning tunneling microscopy

論文審査の結果の要旨

本論文では、直鎖状に並んだ３つのフェニル環から構成されたπ共役系であり、両端にアミノ基を有する 4,4”-diamino-*p*-terphenyl（DAT）分子を Si(001)-2×1 表面に超高真空（UHV）中で室温で蒸着し、その吸着状態を UHV で稼働する走査型トンネル顕微鏡（STM）を活用して解析した。

DAT は分子蒸着重合を利用した有機エレクトロルミネッセンスデバイスへの応用が期待されている材料である。分子デバイス一般に、分子の配向状態や基板との結合状態が分子デバイスの特性を大きく変える。また、Si は半導体材料として広く使われており、今後とも電子デバイス材料の中心を担うものである。従って、将来の分子エレクトロニクスの発展を睨んで、モデル材料となる DAT の Si 表面上への吸着状態の分子スケールでの解析は

重要である。過去の研究として、Si(111)-7×7 表面に DAT を吸着させた報告がある。この場合、片端のアミノ基を介して DAT の主鎖が基板表面に対して斜め垂直方向に吸着した。一方、DAT の主鎖が表面に対して水平に配置される手法が確立されれば、π-π スタックを利用した分子デバイスの形成に寄与できる。そこで本研究では、Si のダングリングボンドの数密度が Si(111)-7×7 表面よりも高く、その向きが表面に垂直よりも水平方向に向いている Si(001)-2×1 表面を基板として選定した。

実験は、超高真空で一貫した装置を利用し、Si(001)表面を 1200 ℃で加熱清浄化した後、ルツボから DAT を微量蒸発させた。蒸着量は水晶振動子膜厚計で測り、STM 像と対応させることで蒸着量を校正した。STM 観察すると、Si(001)-2×1 表面の Si ダイマー列上にやや楕円状の突起が特異的に吸着していた。楕円の向きは、表面の Si ダイマー列に対して面内で回転しており、2 つ（または 3 つ）の隆起を持つ約 17°の突起、一つ隆起の 8°、0°の突起の順で多かった。この試料を加熱しても 17°の突起が最も多く観察された。Si ダイマーと DAT のアミノ基、Si ダイマーと DAT のフェニル基の間で形成される結合を基に、DAT が Si ダイマー列に対して取り得る配列を考察した。第一原理計算の報告と併せ、DAT の中心のフェニル基と両端のアミノ基が 3 つの Si ダイマーと化学結合するとして 17°に傾いて描きだされた STM 像を解釈した。8°、0°の配置に関しても、統一的な結合モデルを提案した。DAT の蒸着量を増やすことで、DAT の分子層としての配列も STM 観察し、DAT 同士の相互作用から形成される配列構造を議論した。

以上、本論文は、固体基板上での機能性分子の配列制御の基礎となる分子レベルの観察を実施し、基板の原子配列が分子配列に与える効果、および、その結合モデルを検証したものであり、学術的に貢献するところが大きい。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。