

「新しい物理現象や動作原理に基づくナノデバイス・システムの創製」  
平成 13 年度採択研究代表者

岩佐 義宏

(東北大学 金属材料研究所 教授)

「ナノクラスターの配列・配向制御による新しいデバイスと量子状態の創出」

### 1. 研究実施の概要

本研究の目的は、ナノクラスター素材（分子、フラーレン、チューブなど）の形状の特長を生かした新物質を開発するとともに、これらの素材特有の固体および単分子デバイスを作製し、新しい物理現象を探索することである。02年度は、多様なフラーレンを用いた薄膜電界効果トランジスタデバイスの作製と、カーボンナノチューブの内部空間を利用した新物質の作製を行った。フラーレンについては、 $C_{60}$ による高移動度薄膜トランジスタを作製するとともに、金属内包フラーレンによるキャリアの極性制御などを実現した。一方、カーボンナノチューブについては、その内部に閉じ込められた一次元氷を発見するとともに、有機分子を内包した複合物質を作製しチューブ内部空間を用いた空气中で安定なドーピング制御を実現した。今後は、今回見出した特性を生かしたフラーレン、ナノチューブデバイスを作製する。それには、プロセス技術の精密化と、薄膜状態の評価法の確立が急務であり、03年度はこれを主要な目的とする。

### 2. 研究実施内容

本研究の目的は、ナノクラスター素材（分子、フラーレン、チューブなど）の形状の特長を生かした新物質を開発するとともに、これらの素材特有の固体および単分子デバイスを作製し、新しい物理現象を探索することである。02年度は、物質開発と基盤測定装置の整備を中心とした研究を行い、1) フラーレン薄膜電界効果トランジスタの高移動度化と、これによる電子状態の研究、2) ナノチューブの内部空間を用いたアイスチューブの生成とドーピング制御、などの成果を得た。以下、順を追って報告する。

#### 1) 薄膜トランジスタ法によるフラーレンの電子状態の研究

有機半導体による薄膜トランジスタ (TF T) の応用の中で、n 型を示す高移動度物質が求められている。本研究では、分子線蒸着法と基板条件による成長モードの制御によってフラーレン $C_{60}$ の結晶性の高い薄膜を形成し(図 1)、その場測定を行うことによって、これまでの 6 倍近い $0.6\text{cm}^2/\text{Vs}$ という TF T 移動度を実現した。この値は、他の有機 n 型半導体の最高値とほぼ同じである。本結果は $C_{60}$ の n 型材料としての優秀性を示すだ

けでなく、薄膜トランジスタ技術が、フラーレン材料の物性評価に有効であることを示唆している。この手法により、フラーレン二量体や種々の金属内包フラーレンのトランジスタ特性を得た。

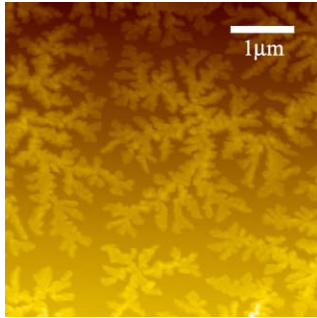


図1 C<sub>60</sub>薄膜のAFM像

その中でも図2に示す金属内包フラーレンLa<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>は、C<sub>60</sub>と同じ高い対象性のケージを有する分子で、内部には2個のLaイオンが内包された特徴的なフラーレンである。図1に示すように、LUMOはほぼ内包されたLaで、HOMOは炭素ケージで形成されている。この物質を用いたTFETを作製し、雰囲気条件を変化させるとn型でもp型でも動作し、しかも、p型の状態のほうが高い易動度を与えることを見出した。この結果は、主にLaイオンで形成されるLUMOでは、HOMOに比べて相対的に分子間の電子移動が起こりにくいことを示唆している。グレインバウンダリーなどの外因的要因が特性を支配するTFETにおいて、分子軌道の性格を反映した物性が観測される例として注目される。

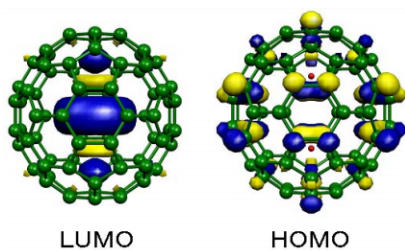


図2 金属内包フラーレンLa<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>の分子軌道

## 2) ナノチューブ内部空間を利用した新物質とキャリア制御

フラーレンがナノチューブ内部に收容されたピーポッドの発見は、ナノチューブの内部空間を用いた物質開発が可能であることを示している。しかしながら、チューブ内部

の物質の状態を評価することは決して簡単ではなく、現在のところ電子顕微鏡、電子損失分光、ラマン散乱などが主な評価法として知られている。本グループでは、シンクロトロン放射光を用いたX線回折法を世界に先駆けてナノチューブ内包物質系に適応して、新物質相の同定や一次元的な構造に由来する物性の研究を行った。

その中で特筆すべきものは、ナノチューブ内に形成されるアイスチューブの発見である。

ナノチューブは水分子をチューブ内部に大量に吸蔵し、直径13.6Åのチューブでは、吸蔵された水が-38°Cで環状氷（アイスチューブ）へ相転移することが分かった。x線構造解析から推定されるアイスチューブの構造モデルを図3に示す。ここでは、水分子の七員環チューブが形成されている。外側のカーボンナノチューブの直径と、内側のアイスチューブ構造の相関など系統的な研究は現在進行中であるが、従来のマイクロ空間内の氷の常識的振る舞いを覆す結果が多数得られており、ナノチューブ内空間の特殊性に非常に興味を持たれる。

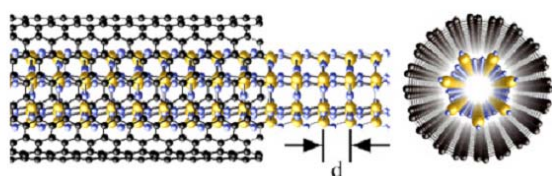


図3 カーボンナノチューブ内に形成されるアイスチューブ

一方、ナノチューブ内への物質導入は新物質の合成という意味のほか、内部に導入する物質によって積極的にチューブの物性を制御する可能性をもたらす。本研究では、有機分子をナノチューブ中に導入することによって、ナノチューブへのキャリア制御が可能であることを示した。図4はチューブ内包されたTCNQ分子の模式図である。様々な分子に対して、系統的にこのドーピング法を行うことにより、図5に示すように、分子のイオン化エネルギー、電子親和力に対して、ナノチューブへの電子および正孔ドーピングが制御できることが明らかになった。

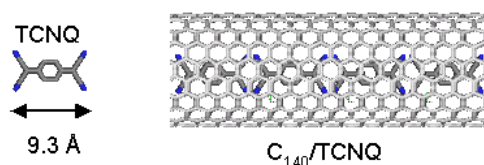


図4 有機分子を内包したナノチューブの模式図

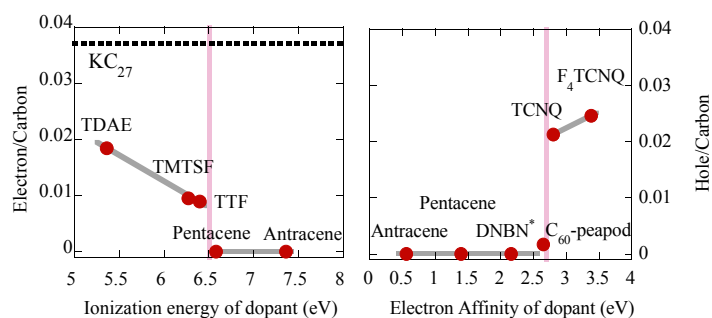


図5 有機分子とナノチューブの間の電荷移動を分子のイオン化エネルギー(左)と電子親和力(右)で整理した図

ナノチューブのキャリアドーピングは、様々な手法で行われており、実際に p 型にも n 型にもドーピングすることができ、n 型ナノチューブの空気中における不安定性が大きな問題のひとつとなっている。今回の有機・ナノチューブ物質は、バルクスケールで試料の合成可能で、しかもドーパントがチューブに内包されているため、従来に比べて大幅に安定性が高い。これを用いた電子デバイスへの発展が大いに期待される。

### 3. 研究実施体制

#### クラスター制御研究グループ

- ① 研究分担グループ長：岩佐 義宏（東北大学金属材料研究所、教授）
- ② 研究項目：▶ ナノ構造を利用した新物質の開発と物性研究
  - ▶ 薄膜MIS構造の作製と物性研究

#### ナノデバイス研究グループ

- ① 研究分担グループ長：谷垣 勝己（大阪市立大学大学院理学研究科、教授）
- ② 研究項目：▶ ナノクラスター物質の物性研究
  - ▶ トランジスタ技術の開発
  - ▶ 金属内包フラーレンの合成と物性
  - ▶ STMを用いた単分子制御

#### 量子物性研究グループ

- ③ 研究分担グループ長：真庭 豊（東京都立大学大学院理学研究科、教授）
- 研究項目：▶ 微細領域の磁気共鳴法の研究とその薄膜などへの応用
  - ▶ ナノ構造を利用した新物質の開発と物性研究

#### ナノプローブ研究グループ

- ④ 研究分担グループ長：藤原 明比古（北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科、助教授）

- ⑤ 研究項目：▶ナノクラスター物質の物性研究  
▶クラスターデバイスの作製

#### 4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

##### (1) 論文発表

- C. J. Nuttall, K. Yamazaki, T. Mitani, and Y. Iwasa, Dipole Dynamics in the Endohedral Metallofullerene  $\text{La@C}_{82}$ , *Advanced Materials* 14, 293 (2002).
- Kitano H, Matsuo R, Miwa K, Maeda A, Takenobu T, Iwasa Y, Mitani T, Evidence for insulating behavior in the electric conduction of  $(\text{NH}_3)\text{K}_3\text{C}_{60}$  systems, *Physical Review Letters* 88 (9), 096401 (2002).
- Chi DH, Iwasa Y, Chen XH, Takenobu T, Ito T, Mitani T, Nishibori E, Takata M, Sakata M, Kubozono Y, Bridging fullerenes with metals, *CHEMICAL PHYSICS LETTERS* 359 (3-4), 177-183 (2002).
- Iwasa Y, Fudo H, Yatsu Y, Mitani T, Kataura H, Achiba Y, Intercalation processes of single-walled carbon nanotube ropes, *NEW DIAMOND AND FRONTIER CARBON TECHNOLOGY* 12 (5), 325-330 (2002).
- Meletov KP, Arvanitidis J, Kourouklis GA, Prassides K, Iwasa Y, Structural stability of the rhombohedral 2D polymeric phase of C-60 studied by in-situ Raman scattering at pressures up to 30 Gpa, *CHEMICAL PHYSICS LETTERS* 357 (3-4), 307-313 (2002).
- Maurin I, Margadonna S, Prassides K, Takenobu T, Iwasa Y, Fitch AN, Carbon miscibility in the boron layers of the  $\text{MgB}_2$  superconductor, *CHEMISTRY OF MATERIALS* 14 (9) 3894-3897 (2002).
- Papagelis K, Arvanitidis J, Margadonna S, Iwasa Y, Takenobu T, Pissass M, Prassides K, Phase separation in carbon-doped  $\text{MgB}_2$  studied by means of alternating current susceptibility measurements, *JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER* 14 (31), 7363-7369 (2002).
- I. Maurin, S. Margadonna, K. Prassides, T. Takenobu, T. Ito, D.H. Chi, Y. Iwasa and A. N. Fitch, Phase separation in carbon-doped  $\text{MgB}_2$  superconductors, *PHYSICA B* 318 (4), 392-397 (2002).
- K. Hiraki, S. Fujita, T. Takahashi, R. Kondo, S. Kagoshima, T. Hasegawa, T. Mochida, and Y. Iwasa, Metal-insulator transition of donor-acceptor-type organic charge-transfer complex  $(\text{BETS})_2(\text{Br}_2\text{TCNQ})$ : Site-selective NMR experiments, *Physical Review B* 66, 035104-1-6 (2002).
- H. Iwasaki, T. Chigira, T. Naito, S. Moriyama, Y. Iwasa, T. Nishizaki, and N. Kobayashi Observation of the vortex lattice phase transition in the specific heat in  $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{Cu}_4$  single crystal, *Physica C* 366(2), 129-134

(2002).

- M. S. Denning, I. D. Watts, S. M. Moussa., P. Durand, M. J. Rosseinsky and K. Tanigaki, Closed-packed C70<sub>3</sub>- phases-synthesis, structure and electronic properties, *J. Amer. Chem. Soc.*, 124, 5570-5580 (2002).
- A. Fujiwara, R. Iijima, K. Ishii, H. Suematsu, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, Y. Achiba, Local current density detection of individual single-wall carbon nanotubes in a bundle, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1993-1995 (2002).
- H. Kataura, Y. Maniwa, M. Abe, A. Fujiwara, T. Kodama, K. Kikuchi, H. Imahori, Y. Misaki, S. Suzuki, and Y. Achiba, Optical Properties of Fullerene- and Non- fullerene-peapods, *Appl. Phys.* **A74**, 349-354 (2002).
- K. Ishii, A. Fujiwara, H. Suematsu, Y. Kubozono, Ferromagnetism and giant magnetoresistance in the rare earth fullerides Eu<sub>6-x</sub>Sr<sub>x</sub>C<sub>60</sub>, *Phys. Rev.* **B65**, 134431 (2002).
- A. Fujiwara, R. Iijima, H. Suematsu, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, Y. Achiba, Local electronic transport through a junction of SWNT bundles, *Physica* **B323**, 227-229 (2002).
- Y. Maruyama, S. Motohashi, N. Sakai, K. Watanabe, K. Suzuki, H. Ogata, Y. Kubozono, Possible competition of superconductivity and ferromagnetism in Ce<sub>x</sub>C<sub>60</sub> compounds, *Solid State Commun.* 123(5), 229-233 (2002).
- Y. Nagao, R. Ikeda, S. Kanda, Y. Kubozono and H. Kitagawa, Complex-plane impedance study on a hydrogen-doped copper coordination polymer: N,N'-bis-(2-hydroxy-ethyl)-dithioxamidato-copper(II), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 379, 89-94 (2002).
- S. Fujiki, Y. Kubozono, M. Kobayashi, T. Kambe, Y. Rikiishi, S. Kashino, K. Ishii, H. Suematsu and A. Fujiwara, Structure and physical properties of Cs<sub>3+x</sub>C<sub>60</sub> (x = 0.0 - 1.0) under ambient and high pressures, *Phys. Rev.* B65, 235425-1 - 235425-7 (2002).
- Y. Takabayashi, Y. Kubozono, T. Kanbara, S. Fujiki, K. Shibata, Y. Haruyama T. Hosokawa, Y. Rikiishi and S. Kashino, Pressure and temperature dependences of the structural properties of Dy@C<sub>82</sub> isomer I, *Phys. Rev. B* 65, 73405-1 - 73405-4 (2002).
- H. Ishida, T. Nakai, N. Kumagai, Y. Kubozono, S. Kashino, Crystal structure and phase transition in tert-butylammonium tetrafluoroborate studied by single crystal X-ray diffraction, *J. Mol. Structure* 606, 273-280 (2002).
- X. Zhao, Y. Ando, L.-C. Qin, H. Katura, Y. Maniwa, and R. Saito, Characteristic Raman spectra of multiwalled carbon nanotubes, *Physica*

**B323**, 265–266 (2002).

- Yutaka Maniwa, Hiromichi Kataura, Masatoshi Abe, Shinzo Suzuki, Yohji Achiba, Hiroshi Kira and Kazuyuki Matsuda, Phase Transition in Confined Water inside Carbon Nanotubes, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 2863–2866 (2002).
- Xinluo Zhao, Yoshinori Ando, Lu-Chang Qin, Hiromichi Kataura, Yutaka Maniwa and Riichiro Saito, Radial breathing modes of multiwalled carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* **361**, 169–174 (2002).
- Xinluo Zhao, Yoshinori Ando, Lu-Chang Qin, Hiromichi Kataura, Yutaka Maniwa and Riichiro Saito, Multiple splitting of G-band modes from individual multiwalled carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2550–2552 (2002).
- H. Tou, Y. Maniwa, T. Koiwasaki, and S. Yamanaka, DC-magnetization and  $^1\text{H}$ -NMR studies of layered superconductor  $\text{Li}_{0.48}(\text{THF})_{0.3}\text{HfNC1}$ , *Physica B* **312–323**, 155–156 (2002).
- H. Kira, H. Tou, Y. Maniwa, Y. Murakami, Magnetic interaction in K-adsorbing zeolite LTA, *Physica B* **312–323**, 789–790 (2002).
- Arvanitidis J, Papagelis K, Takenobu T, Margiolaki I, Brigatti K, Prassides K, Iwasa Y, Lappas A, Antiferromagnetic ordering in the expanded  $(\text{NH}_3)\text{Rb}_3\text{C}_60$  fulleride, *PHYSICA B-CONDENSED MATTER* 326 (1–4), 572–576 (2003).
- Y. Iwasa, T. Takenobu, Superconductivity, Mott–Hubbard states, and molecular orbital order in intercalated fullerenes, *JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER* 15 R495– R519 (2003).
- T. Takenobu, Dam H. Chi, S. Margadonna, K. Prassides, Y. Kubozono, A.N. Fitch, K. Kato, Y. Iwasa, Synthesis, structure, and magnetic properties of the fullerene-based ferromagnets,  $\text{Eu}_3\text{C}_{70}$  and  $\text{Eu}_9\text{C}_{70}$ , *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* 125 (7), 1897–1904 (2003).
- Hydrogen storage in  $\text{C}_{70}$  encapsulated single-walled carbon nanotube, T. Takenobu, M. Shiraishi, A. Yamada, M. Ata, H. Kataura and Y. Iwasa, *Synthetic Metals*, Volumes 135–136, 787–788 (2003).
- T. Ito, T. Takenobu, Y. Iwasa and T. Mitani, Extraordinarily high reduction states of fullerenes produced by intercalation with divalent metals, *Synthetic Metals*, Volumes 135–136, 789–790 (2003).
- Y. Iwasa and C. J. Nuttall, Dielectric and magnetic properties of metallofullerene  $\text{La}@\text{C}_{82}$  solids, *Synthetic Metals*, Volumes 135–136, 773–774 (2003).
- Arvanitidis J, Assimopoulos S, Papagelis K, Ves S, Prassides K, Iwasa Y,

Kourouklis GA, The effect of anisotropic intermolecular interactions on the pressure response of polymeric fullerenes, PHYSICA STATUS SOLIDI B-BASIC RESEARCH 235 (2), 369-373 (2003).

- Papagelis K, Arvanitidis J, Margiolaki I, Brigatti K, Prassides K, Schenck A, Lappas A, Amato A, Iwasa Y, Takenobu T, mu SR studies of superconducting MgB<sub>1.96</sub>C<sub>0.04</sub>, PHYSICA B-CONDENSED MATTER 326 (1-4), 346-349 (2003).
- Papagelis K, Arvanitidis J, Prassides K, Schenck A, Takenobu T, Iwasa Y, mu+SR study of carbon-doped MgB<sub>2</sub> superconductors, EUROPHYSICS LETTERS 61 (2), 254-260 (2003).
- Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, A. Fujiwara, R. Fujiwara, H. Kira, H. Tou, S. Suzuki, Y. Achiba, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Suematsu, C<sub>70</sub> Molecular Stumbling Inside Single-Walled Carbon Nanotubes, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 45-48 (2003).
- Y. Kubozono, Y. Takabayashi, K. Shibata, T. Kanbara, S. Fujiki, T. Hosokawa, S. Kashino, S. Emura and A. Fujiwara, Crystal structure and electronic transport of Dy@C<sub>82</sub>, Phys. Rev. B 67, 115410-1 - 115410-8 (2003).
- Hideki Tou, Yutaka Maniwa, and Shoji Yamanaka, Superconducting characteristics in electron-doped layered hafnium nitride: <sup>15</sup>N isotope effect studies, Phys. Rev. B **67**, 100509(R)1-4 (2003)

(2) 特許出願

1 件