

「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の量子状態の創出」

1. 研究実施の概要

本研究の目的は、ナノクラスター（分子、フラーレン、チューブ）の集積、配列・配向制御によって、新しい複合系を創製し、薄膜・分子デバイスに応用するとともに、新しいデバイス概念や物理現象を見出すことである。本年度、中間評価を受けたが、そこで、これまでの成果が以下の3つに集約されると説明した。

- (1) ナノチューブの内部空間を利用した新しい複合体の作製
- (2) 界面修飾による有機トランジスタの特性制御法の発見
- (3) フラーレン最密充填表面上の単分子操作法の開発

その中で、本年度の代表的成果としては、(1) アイスナノチューブの発展として、さらにその中にガス分子を閉じ込めたガスハイドレートの作製に成功、(2) 界面修飾技術を発展させ、有機単結晶トランジスタに応用し、有機単結晶デバイスの特性を向上、(3) フラーレン最密充填表面作製法と単分子操作法の確立、があげられる。以上の成果は、主にチーム内メンバー個々の技術の蓄積による成果という側面が強い。残された期間では、チーム内相互の連携を強化し、以上の3テーマに集中して、それぞれのピークを最大化する方針で臨む。

2. 研究実施内容

平成16年度の成果として、以下の4項目を紹介する。

- 1) 単層カーボンナノチューブをベースにした複合体の開発
- 2) 自己組織化単分子膜を用いた有機単結晶FETの特性制御
- 3) 多層カーボンナノチューブのゲート誘起局在-非局在転移
- 4) フラーレン最密充填表面を用いた単分子操作技術の確立

1) 単層カーボンナノチューブをベースにした複合体の開発

これまで単層カーボンナノチューブの中に有機、水、酸素、窒素などの分子を挿入して新規構造体を作製し、その機能性を開拓する研究を行ってきたが、本年度はその発展として、新たな複合体が得られた。カーボンナノチューブの中にアイスナノチューブが形成されることは、本チーム真庭グループによって発見されたきわめて新しい現象で

ある。このアイスチューブに、種々のガス分子をさらすと、ガス分子が、アイスチューブに内包された新しい状態を作ることが明らかになった。取り込まれるガス分子は、希ガス、酸素、窒素、メタンガスなど多彩である。このナノチューブ内に形成されるガスハイドレートのもっとも大きな特徴は、生成圧が通常のパルクの場合よりも一桁低いことである。この性質を用いて、ガスの貯蔵材料、あるいは高感度センサへの応用が期待される一方、磁性を有する酸素や一酸化窒素が内包された、まったく新しい低次元磁性体という基礎物理学研究の対象にもなりうるということが明らかになった。このように、分子を内包したカーボンナノチューブの概念は、本研究によってさらに広範囲に広がることになった。

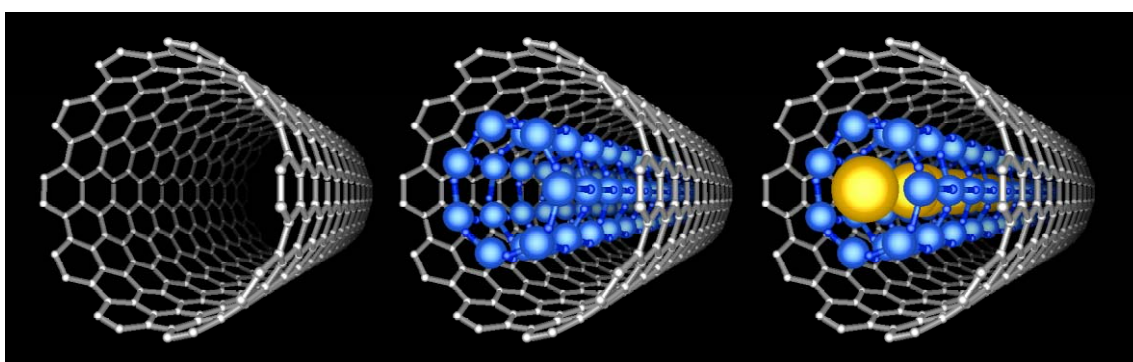


図1 左：カーボンナノチューブ、中：アイスチューブを内包したカーボンナノチューブ、右：アイスチューブの中に希ガス分子を取り込んだガスハイドレートチューブ

2) 自己組織化単分子膜を用いた有機FETの特性制御

平成15年度、われわれは有機薄膜トランジスタに対して、ゲート絶縁膜となる酸化絶縁膜表面を様々なアルキルシラン分子の自己組織化単分子膜(SAMs)を用いたチ



図2 張り合わせ法によって作製したルブレン単結晶電界効果トランジスタの光学顕微鏡写真。4端子電極を使用しており、電流端子間間隔は、 $20\mu\text{m}$ である。

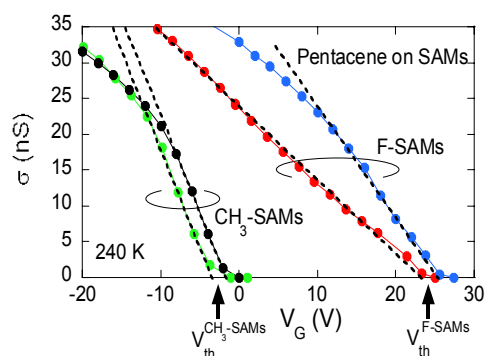


図3 ペンタセン単結晶電界効果トランジスタの横伝導特性。極性の小さい $\text{CH}_3\text{-SAMs}$ に対し、極性の大きい F-SAMs で修飾したデバイスは、しきい電圧 V_{th} が大きく正の方向にシフトしており、正孔がチャンネルに蓄積されていることがわかる。

チャンネルキャリア数制御法を提案した。本年度、この方法が、張り合わせ法によって作製される有機単結晶トランジスタに対して適用可能であることを見出し、とくに極性の強いフッ化アルキルシランを用いたSAMsによって正孔濃度が増加する現象が、SAMsの双極子によって誘起される本質的な効果であることを実証した。

3) 多層カーボンナノチューブのゲート誘起局在-非局在転移

本チームにおけるFETデバイス研究の重要な目標は、有機半導体やカーボンナノチューブなどナノクラスター材料の、FETをはじめとする界面制御法を用いた電子状態制御法の確立である。これによって、デバイスの性能向上を目指すと同時に、材料の物性制御に応用する。その第1歩として、多層カーボンナノチューブのゲート特性研究を行った。この物質は単層カーボンナノチューブと異なり、伝導性が高く通常ゲート効果は観測されない。本研究では、試料精製およびデバイス作製条件を最適化することにより、多層カーボンナノチューブにおいて、初めて両極性動作を見出した。さらに、高ゲート電圧下で、伝導度の温度依存性が非常に小さくなることを発見した。これは、カーボンナノチューブにおいて局在-非局在転移を、ゲート電圧で誘起できたことを示している。

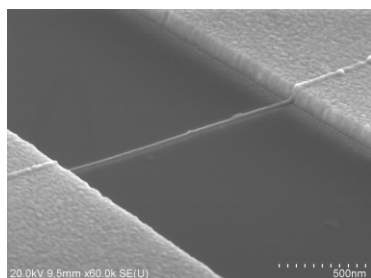


図4 1本の多層カーボンナノチューブデバイスの電子顕微鏡写真。

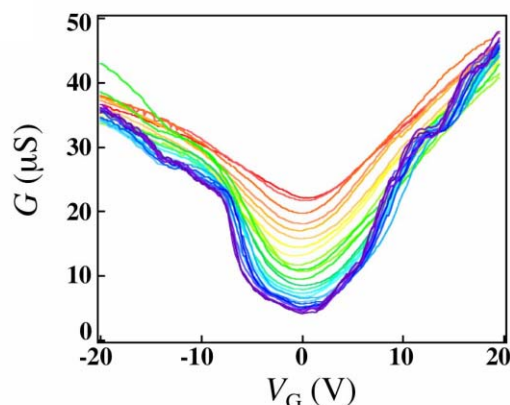


図5 1本の多層カーボンナノチューブの横伝導特性を、さまざまな温度でプロットしたグラフ。ゲート電圧 $V_G = 0$ Vでは温度依存性が大きく、局所的に振舞うが、 V_G が大きくなると温度依存性がほぼ消失し、非局在的になる。

4) フラーレン最密充填表面を用いた単分子操作法の確立

これまで、久保園グループはM操作トンネル顕微鏡 (STM) を使って、金属内包フラーレンの半導体清浄表面上での吸着-集積過程の詳細な解明と、その局所電子状態の解明を行ってきた。本年度は、フラーレン C_{60} の最密充填構造を形成する方法を確立し、最密充填構造を構成する一個のフラーレン分子に摂動を加えることによって、自在に文字、画像ならびにパターンを書き込むことを可能とする研究に取り組んだ。最密充填構造表面上の C_{60} 分子をSTMの探針からの電子・ホール注入によって除去して、一分子サイ

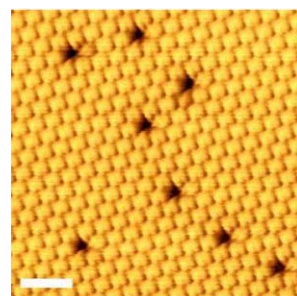


図6 C_{60} 最密充填構造に開けられた孔によって描かれた北斗七星。

ズの孔を開けるとともに、その孔の隣の分子をSTM探針からのホール注入によって移動させて、孔を自在に移動させることによる画像の書き換えを実現した。なお、孔の除去、移動は電界蒸発に基づくもので、電子注入・ホール注入という言葉は電場の印加方向を示している。C₆₀分子から構成される最密充填構造にSTM探針からのホール注入によって、一分子サイズの孔を開けて、北斗七星を描いたものである。このように一分子サイズでの孔を自在に開けて画像を描き込むことが可能であることを実証した。

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
▶ 有機、カーボンナノチューブトランジスタの特性制御

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（東北大学大学院理学研究科、教授）
- ② 研究項目：▶ 電界効果素子を用いた物性測定の対象となる物質の研究
▶ FETにおける電極近傍界面制御

量子物性研究グループ

- ① 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、助教授）
- ② 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

- ① 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）
- ② 研究項目：▶ クラスター材料の電子光機能
▶ ナノスケールデバイス作製、評価
▶ カーボンナノチューブの合成

ナノマテリアル研究グループ

- ① 研究分担グループ長：久保園 芳博（岡山大学理学部、助教授）
- ② 研究項目：▶ フラーレンの単一分子操作とナノ・薄膜デバイス作製

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

- High energy-resolution electron energy-loss spectroscopy study of the electronic structures of Li- and Mg-doped α -rhombohedral boron, M. Terauchi, A. Oguri, K. Kimura and A. Fujiwara, J. Electron Microsc., Vol. 53, No. 6, pp. 589-592, (2004).
- Fabrication of ambipolar FET device with heterostructure of C₆₀ and

- pentacene, E. Kuwahara, Y. Kubozono, T. Hosokawa, T. Nagano, K. Masunari and A. Fujiwara, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, (No. 20), pp. 4765-4767, (2004).
- Electronic properties for the C_{2v} and C_s isomers of $Pr@C_{82}$ studied by Raman, resistivity, and scanning tunneling microscopy/spectroscopy, T. Hosokawa, S. Fujiki, E. Kuwahara, Y. Kubozono, H. Kitagawa, A. Fujiwara, T. Takenobu and Y. Iwasa, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 395, (Issues 1-3), pp. 78-81, (2004).
 - Structural and electronic characterizations of two isomers of $Ce@C_{82}$, Y. Rikiishi, Y. Kubozono, T. Hosokawa, K. Shibata, Y. Haruyama, Y. Takabayashi, A. Fujiwara, S. Kobayashi, S. Mori and Y. Iwasa, *J. Phys. Chem.*, Vol. B108, (Issue 23), pp. 7580-7585, (2004).
 - Photoconductivity of Single-Wall Carbon Nanotube Films, A. Fujiwara, Y. Matsuoka, Y. Matsuoka, H. Suematsu, N. Ogawa, K. Miyano, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, Y. Achiba, *Carbon*, Vol. 42, (Issues 5-6), pp. 919-922, (2004).
 - Fabrication and Characteristics of C_{84} Fullerene Field-Effect Transistor, K. Shibata, Y. Kubozono, T. Kanbara, T. Hosokawa, A. Fujiwara, Y. Ito, H. Shinohara, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, (Issue 14), pp. 2572-2574, (2004).
 - Structure and transport properties of isomer-separated C_{82} , Y. Kubozono, Y. Rikiishi, K. Shibata, T. Hosokawa, S. Fujiki and H. Kitagawa, *Phys. Rev. B* 69, 165412-1 - 165412-7 (2004).
 - Double photoionization of C_{60} and C_{70} in the valence region, J. Kou, T. Mori, S. V. K. Kumar, Y. Haruyama, Y. Kubozono and K. Mitsuke, *J. Chem. Phys.* 120(13), 6005-6009 (2004).
 - Scanning tunneling microscopy / spectroscopy studies of two isomers of $Ce@C_{82}$ on Si(111)-(7 x 7) surface, S. Fujiki, Y. Kubozono, Y. Rikiishi and T. Urisu, *Phys. Rev. B* 70, 235421-1 - 235421-7 (2004).
 - Photofragmentation of C_{60} in the extreme ultraviolet statistical analysis on three appearance energies of $C_{60-2nz+}$ ($n > 1$, $z = 1-3$), J. Kou, T. Mori, Y. Kubozono, K. Mitsuke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 119 - 123 (2005).
 - Ordered water inside carbon nanotubes: Formation of pentagonal to octagonal ice-nanotubes, Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, A. Udaka, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira, K. Matsuda, H. Kadowaki and Y. Okabe, *Chem. Phys. Lett.* 401 pp. 534-538 (2005).
 - C_{60} Field Effect Transistor with electrodes modified by $La@C_{82}$, N. Hiroshiba, K. Tanigaki, R. Kumashiro, H. Ohashi, H. Takatsugu, and T. Akasaka, *Chem.*

Phys. Lett., 400, 235-238 (2004).

- "Linear, Redox-Active Pt₆ and Pt₂Pd₂Pt₂ Clusters", E. Goto, R. A. Begum, S. Zhan, T. Tanase, K. Tanigaki, and K. Sakai, *Angewandte Chemie, Communication International edition*, Volume 43, 5029-5032 (2004).
- Large optical nonlinearity of semiconducting single-walled carbon nanotubes under resonant excitations, A. Maeda, S. Matsumoto, H. Kishida, T. Takenobu, Y. Iwasa, M. Shiraishi, M. Ata, H. Okamoto, *PHYSICAL REVIEW LETTERS* 94 (4), 047404 (2005).
- Direct comparison of field-effect and electrochemical doping in region-regular poly(3-hexylthiophene), H. Shimotani, G. Diguët, Y. Iwasa, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 86 (2), 022104 (2005).
- Gate-induced crossover from unconventional metals to Fermi liquids in multiwalled carbon nanotubes, T. Kanbara, T. Iwasa, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, Y. Iwasa, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 85 (26), 6404-6406 (2004).
- Effects of polarized organosilane self-assembled monolayers on organic single-crystal field-effect transistors J. Takeya, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Kobayashi, Y. Iwasa, T. Mitani, C. Goldmann, C. Krellner, B. Batlogg, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 85 (21), 5078-5080 (2004).
- High-pressure study of layered nitride superconductors, Y. Taguchi, M. Hisakabe, Y. Ohishi, S. Yamanaka, Y. Iwasa, *PHYSICAL REVIEW B* 70 (10), 104506 (2004).
- Structural and electronic properties of selected fulleride salts, S. Margadonna, Y. Iwasa, T. Takenobu, K. Prassides, *FULLERENE-BASED MATERIALS: STRUCTURES AND PROPERTIES STRUCTURE AND BONDING* 109, 127-164 (2004).
- Single-walled carbon nanotube aggregates for solution-processed field effect transistors, M. Shiraishi, T. Takenobu, T. Iwai, Y. Iwasa, H. Kataura, M. Ata, *CHEMICAL PHYSICS LETTERS* 394 (1-3), 110-113 (2004).
- A screening of phage displayed peptides for the recognition of fullerene (C₆₀) Y. Morita, T. Ohsugi, Y. Iwasa, E. Tamiya, *JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS B-ENZYMATIC* 28 (4-6), 185-190 (2004).
- Magnetism and transport characteristics of (Ga,Mn)N in steady high fields, T. Miura, Y. Yamamoto, S. Itaya, K. Suga, K. Kindo, T. Takenobu, Y. Iwasa, H. Hori, *PHYSICA B-CONDENSED MATTER* 346, 402-407 (2004).
- Infrared optical conductivity and the electronic phase diagram in the organic superconductor kappa-(BEDT-TTF)(2)X I. Ito, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi, N. Hanasaki, H. Tajima, T. Ito, Y. Iwasa, *JOURNAL DE PHYSIQUE IV* 114, 321-322 (2004).

- High energy-resolution electron energy-loss spectroscopy study of the electronic structure Of C-60 polymer crystals, M. Terauchi, S. Nishimura, Y. Iwasa, JOURNAL OF ELECTRON SPECTROSCOPY AND RELATED PHENOMENA 143 (2-3), 167-172 (2005).
- Spectroscopic characterization of single-walled carbon nanotubes carrier-doped by encapsulation of TCNQ, M. Shiraishi, S. Swaraj, T. Takenobu, Y. Iwasa, M. Ata, and W. E. S. Unger, Phys. Rev. B 71, 125419 (2005).
- Pressure screening in the interior of primary shells in double-wall carbon nanotubes, J. Arvanitidis, D. Christofilos, K. Papagelis, K. S. Andrikopoulos, T. Takenobu, Y. Iwasa, H. Kataura, S. Ves, and G. A. Kourouklis, Phys. Rev. B 71, 125404 (2005).

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：5件（CREST研究期間累積件数：9件）