

「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（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。具体的には以下の 3 つの課題に集約した研究を展開している。（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と機能開発（2）界面修飾による有機電界効果トランジスタの特性制御法の開発（3）フラーレン最密充填表面上の単分子操作法の開発。

本年度は、（2）において、有機電界効果トランジスタ(FET)におけるホール効果の初検出、キャリアの符号の決定法など、デバイスの動作・伝導機構の解明に関して革新的な進展があった。これらは、本プロジェクトのナノスケールでの分子の配列・配向制御がもたらした、重要な成果である。最終年度は、本項目の飛躍的发展を中心として、（1）（3）における特徴的なナノ構造創製・制御を行い、プロジェクトの総括を行う。

2. 研究実施内容

平成 17 年度の主要な成果として、以下の 4 項目が挙げられる。（1）有機 FET におけるホール効果の観測、（2）有機 FET におけるキャリア符号の制御法の開発、（3）STM によって誘起されるフラーレンの遠隔反応の発見、（4）有機分子内包による SWNT トランジスタの特性制御。

特に（1）（2）は、有機トランジスタの動作機構に関する革新的な進展にかかわっているため、ここではこの 2 項目について説明する。

(1) 有機 FET におけるホール効果の観測

ナノスケール材料の複合・集積体である有機 FET は、現在そのポテンシャルが非常に注目されているデバイスであり、この動作機構を明確にすることは、物性物理における基礎的な課題のひとつである。そのために、われわれは有機単結晶 FET を用いたホール効果の実験を行った。有機 FET においてゲート電圧によって有機されるキャリア数の値は、ゲート絶縁膜の誘電率から計算されたものであり、これ実際のキャリア数になって

いるかを証明する実験はこれまでになかったが、ホール効果は、それを直接求める実験である。昨年度、SAMsによって界面制御された有機単結晶デバイスを実現したが、今年度は、レーザー蒸発法によってそのデバイスをホールバーと呼ばれるデバイス構造に加工した。その光学顕微鏡写真を図1に示す。このデバイス構造のため、今回の測定は定量的に非常に信頼性の高いものとなっている。また、ホール電圧はきわめて微小なため、10–3 Hzの“のこぎり波”状の磁場印加によって、信頼できる信号として取り出した(図2)。このホール効果によって求められたキャリア数は、ゲート絶縁膜の誘電率から見積もられる値と30%の精度で一致した。このことから、有機FETにおけるキャリアの伝導機構は、バンド伝導とみなせるものであることが明らかになった。

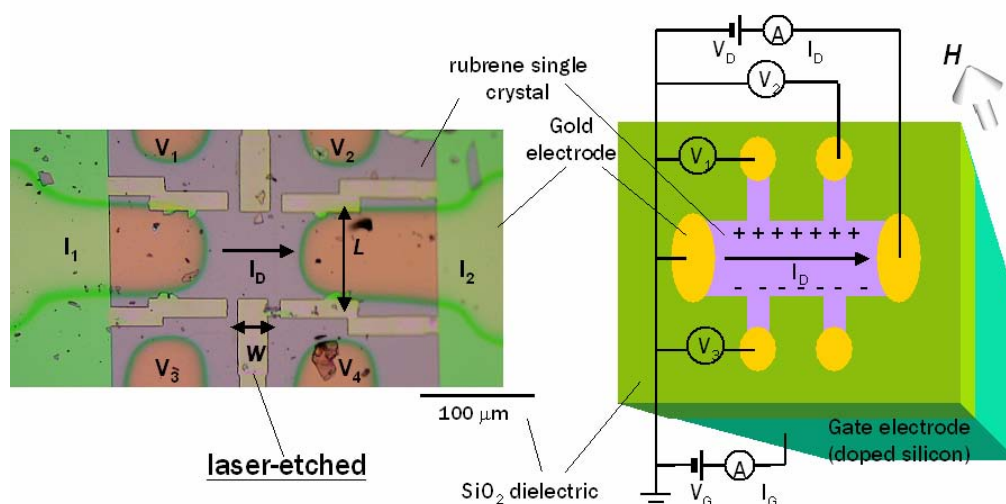
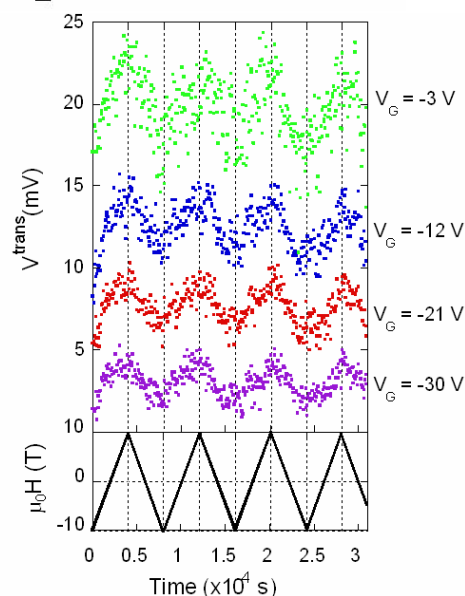


図1(上)
ホールバーに加工されたルブレ単結晶有機FETの光学写真と模式図

図2(右)
のこぎり波状に印加される磁場とホール電圧

本研究で示された有機半導体におけるホール効果は、有機FETのみならず、バルクの有機半導体としても初めてのものであると考えられる。超伝導体など、伝導性の高い有機物質におけるホール効果測定は特に珍しいものではないが、ほとんどキャリアのいない高抵抗の有機半導体ではホール効果の信頼できる測定はなかった。本実験は、そのような有機半導体における伝導機構を明らかにする極めて重要な結果である。



(2) 有機FETにおけるキャリア符号の制御法の開発

Si単結晶FETは局所的なドーピング技術によって、トランジスタの動作モードが決定

されるが、有機トランジスタは通常意図的なドーピングなしで使用されるため、動作モード、とくにキャリア符号は自明のことではない。われわれは、電極金属の種類およびその表面修飾、ゲート絶縁体の種類などを変化させることによって、キャリアの符号と動作モードを意図的に制御できることを明らかにした。図3には、それらの1例として電極金属を銀に選んだときのルブレ単結晶 FET の伝達特性を示す。銀は仕事関数が大きいため通常ルブレをホール動作させる電極金属として知られているが、ゲート絶縁膜をポリマーの一種である PMMA に選び、ソース・ドレイン電圧を適切に選ぶことにより、ホール伝導だけでなく電子伝導も同時に起こる両極性動作が発現することがわかった。図4は、通常金電極に対してはn型に動作する C60 の伝達特性である。この場合も、電極の金を変えることなく表面改質を行うだけで、ホール伝導が可能になり、結果として両極性動作を実現できることが明らかになった。

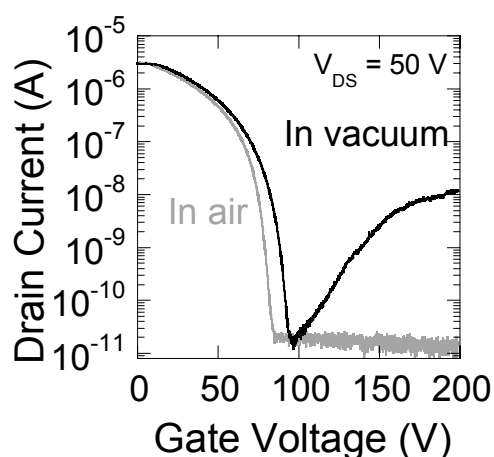


図3 ルブレ単結晶 FET の両極性動作

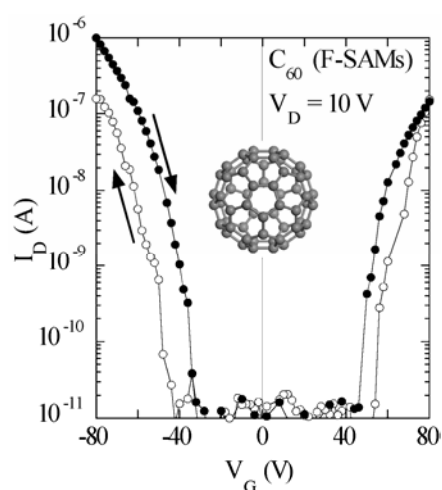


図4 C60 薄膜 FET の両極性動作

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（首都大学東京大学院理学研究科、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（原著論文）発表

- Charge transport of copper phthalocyanine single-crystal field-effect transistors stable above 100 degrees C
K. Yamada, J. Takeya, K. Shigeto, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, Y. Iwasa
APPLIED PHYSICS LETTERS 88 (12): Art. No. 122110 MAR 20 2006
- Synthesis, structure, and magnetic properties of Li-doped manganese-phthalocyanine, Li-x[MnPc] (0 <= x <= 4)
Y. Taguchi, T. Miyake, S. Margadonna, K. Kato, K. Prassides, Y. Iwasa
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY 128 (10): 3313-3323 MAR 15 2006
- Gate capacitance in electrochemical transistor of single-walled carbon nanotube
H. Shimotani, T. Kanbara, Y. Iwasa, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, H. Kataura
APPLIED PHYSICS LETTERS 88 (7): Art. No. 073104 FEB 13 2006
- Electronic transport through electron-doped metal phthalocyanine materials
M.F. Craciun, S. Rogge, M.J.L. den Boer, S. Margadonna, K. Prassides, Y. Iwasa, A.F. Morpurgo
ADVANCED MATERIALS 18 (3): 320-+ FEB 3 2006
- Contact resistance modulation in carbon nanotube devices investigated by four-probe experiments
T. Kanbara, T. Takenobu, T. Takahashi, Y. Iwasa, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, H. Kataura

- APPLIED PHYSICS LETTERS 88 (5): Art. No. 053118 JAN 30 2006
- Effects of growth conditions on structure of organosilane monolayers on SiO₂ substrates
N. Yoshimoto, M. Maruyama, T. Nishikawa, Y. Iwasa, T. Shimoda, S. Ogawa
MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS 445: 49-55 2006
 - Ambipolar organic field-effect transistors based on rubrene single crystals
T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya, Y. Iwasa
APPLIED PHYSICS LETTERS 88 (3): Art. No. 033505 JAN 16 2006
 - High-performance transparent flexible transistors using carbon nanotube films
T. Takenobu, T. Takahashi, T. Kanbara, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, Y. Iwasa
APPLIED PHYSICS LETTERS 88 (3): Art. No. 033511 JAN 16 2006
 - Hall effect of quasi-hole gas in organic single-crystal transistors
J. Takeya, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu, Y. Iwasa
JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 2-LETTERS & EXPRESS LETTERS 44 (46-49): L1393-L1396 2005
 - Double-wall carbon nanotubes under pressure: Probing the response of individual tubes and their intratube correlation
J. Arvanitidis, D. Christofilos, K. Papagelis, T. Takenobu, Y. Iwasa, H. Kataura, S. Ves, G.A. Kourouklis
PHYSICAL REVIEW B 72 (19): Art. No. 193411 NOV 2005
 - B-11 NMR study of pure and lightly carbon-doped MgB₂ superconductors
M. Karayanni, G. Papavassiliou, M. Pissas, M. Fardis, K. Papagelis, K. Prassides, T. Takenobu, Y. Iwasa
JOURNAL OF SUPERCONDUCTIVITY 18 (4): 521-528 AUG 2005
 - Suppression of the unconventional metallic behavior by gate voltage in MWNT device
T. Kanbara, Y. Iwasa, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi
PHYSICA E-LOW-DIMENSIONAL SYSTEMS & NANOSTRUCTURES 29 (3-4): 698-701 NOV 2005
 - Anomalous large electron-phonon coupling constant in layered nitride superconductors as revealed by high-pressure experiments
M. Hisakabe, Y. Taguchi, Y. Ohishi, S. Yamanaka, Y. Iwasa
PHYSICA C-SUPERCONDUCTIVITY AND ITS APPLICATIONS 426: 482-486 Part 1, OCT 1 2005
 - Control of carrier density by a solution method in carbon-nanotube devices
T. Takenobu, T. Kanbara, N. Akima, T. Takahashi, M. Shiraishi, K. Tsukagoshi, H. Kataura, Y. Aoyagi, Y. Iwasa
ADVANCED MATERIALS 17 (20): 2430-+ OCT 17 2005

- Control of injected carriers in tetracyano-p-quinodimethane encapsulated carbon nanotube transistors
M. Shiraishi, S. Nakamura, T. Fukao, T. Takenobu, H. Kataura, Y. Iwasa
APPLIED PHYSICS LETTERS 87 (9): Art. No. 093107 AUG 29 2005
- Upper critical field in the electron-doped layered superconductor $\text{ZrNCl}_{0.7}$: Magnetoresistance studies
H. Tou, Y.J. Tanaka, M. Sera, Y. Taguchi, T. Sasaki, Y. Iwasa, L. Zhu, S. Yamanaka
PHYSICAL REVIEW B 72 (2): Art. No. 020501 JUL 2005
- Metal-organic thin-film transistor (MOTFT) based on bis(o-diiminobenzosemiquinonate) nickel(II) complex
S. Noro, H.C. Chang, T. Takenobu, Y. Murayama, T. Kanbara, T. Aoyama, T. Sassa, T. Wada, D. Tanaka, S. Kitagawa, Y. Iwasa, T. Akutagawa, T. Nakamura
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY 127 (28): 10012-10013 JUL 20 2005
- Ambipolar operation of fullerene field-effect transistors by semiconductor/metal interface modification
T. Nishikawa, S. Kobayashi, T. Nakanowatari, T. Mitani, T. Shimoda, Y. Kubozono, G. Yamamoto, H. Ishii, M. Niwano, Y. Iwasa
JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 97 (10): Art. No. 104509 Part 1, MAY 15 2005
- Specific heat measurement of the layered nitride superconductor Li_xZrNCl
Y. Taguchi, M. Hisakabe, Y. Iwasa
PHYSICAL REVIEW LETTERS 94 (21): Art. No. 217002 JUN 3 2005
- Solution-processed fabrication of single-walled carbon nanotube field effect transistors
M. Shiraishi, T. Takenobu, Y. Iwasa, T. Iwai, H. Kataura, M. Ata
FULLERENES NANOTUBES AND CARBON NANOSTRUCTURES 13: 485-489 Suppl. 1, 2005
- 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 MAY 2005
- Effects of Growth Conditions on Structure of Organosilane Monolayers on SiO_2 Substrates
N. Yoshimoto, M. Maruyama, T. Nishikawa, Y. Iwasa, T. Shimoda, S. Ogawa,
MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS 2006 VOL 445, page(s) 49-55
- Encapsulation of Organic Molecules inside Carbon Nanotubes
T. Takenobu, Y. Iwasa,

- SOLID STATE PHYSICS -TOKYO- 2006 VOL 41; NUMB 1; ISSU 479, page(s) 53-60
- Electronic and Structural Properties of Organic Molecules inside Carbon Nanotube
R. V. Belosludov, H. Mizuseki, T. Takenobu, Y. Iwasa, Y. Kawazoe,
SOLID STATE DEVICES AND MATERIALS Solid state devices and materials 2005 VOL
2005, page(s) 1002-1003
 - Characterization of SWNT-Thin-Film Transistors
M. Shiraishi, T. Fukao, S. Nakamura, T. Takenobu, Y. Iwasa, H. Kataura,
AIP CONFERENCE PROCEEDINGS Electronic properties of novel nanostructures 2005 V.
786; VOL 786, page(s) 554-557
 - Suppression of Bias- and Temperature-Dependent Conductance by Gate-Voltage in
Multi-Walled Carbon Nanotube
T. Kanbara, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, Y. Iwasa,
AIP CONFERENCE PROCEEDINGS Electronic properties of novel nanostructures 2005 V.
786; VOL 786, page(s) 499-503
 - Suppression of the unconventional metallic behavior by gate voltage in MWNT device
T. Kanbara, Y. Iwasa, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi,
PHYSICA E International symposium on nanometer-scale quantum physics; nanoPHYS'05
2005 VOL 29; NUMB 3/4, page(s) 698-701
 - Anomalous large electron phonon coupling constant in layered nitride superconductors as
revealed by high-pressure experiments
M. Hisakabe, Y. Taguchi, Y. Ohishi, S. Yamanaka, Y. Iwasa,
PHYSICA C 2005 VOL 426-431; PART 1, page(s) 482-486
 - Solution-Processed Fabrication of Single-Walled Carbon Nanotube Field Effect Transistors
M. Shiraishi, T. Takenobu, T. Iwai, Y. Iwasa, H. Kataura, M. Ata,
FULLERENES NANOTUBES AND CARBON NANOSTRUCTURES E-MRS; Advanced
multifunctional nanocarbon materials and nanosystems: Symposium I 2005 VOL 13 SUP 1,
page(s) 485-490
 - Preparation and electronic states of $\text{Na}_{16}\text{Ba}_8\text{Si}_{136}$ clathrate, T. Rachi, K. Tanigaki, R.
Kumashiro, J. Winter and H. Kuzmany, Chem. Phys. Lett., 409, 48-51 (2005).
 - Soft x-ray spectroscopy of $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$: Electronic phase transition and Ba-atom rattling, T.
Rachi, M. Kitajima, K. Kobayashi, F.Z. Guo, T. Nakano, Y. Ikemoto, K. Kobayashi and K.
Tanigaki, J. Chem. Phys., **123**, 18359225 (2005).
 - Superconductivity and physical properties of $\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100}$ determined from electric transport,
specific-heat capacity, and magnetic susceptibility measurements, T. Rachi, H. Yoshino, R.
Kumashiro, M. Kitajima, K. Kobayashi, K. Yokogawa, K. Murata, N. Kimura, H. Aoki, H.
Fukuoka, S. Yamanaka, H. Shimotani, T. Takenobu, Y. Iwasa, T. Sasaki, N. Kobayashi, Y.

- Miyazaki, K. Saito, F.Z. Guo, K. Kobayashi, K. Osaka, K. Kato, M. Takata, and K. Tanigaki, Phys. Rev. B, 72, 144504 (2005).
- Superconducting phase made from C₆₀ doped with La, M. Akada, T. Hirai, J. Takeuchi, N. Hiroshiba, R. Kumashiro, T. Yamamoto and K. Tanigaki, Phys. Rev. B, 72, 132505 (2005).
 - Superconducting phase sequence in R_xC₆₀ fullerides (R=Sm and Yb), M. Akada, T. Hirai, J. Takeuchi, T. Yamamoto and K. Tanigaki, Phys. Rev. B, 73, 094509 (2006).
 - Selective oxidation of semiconducting single-wall carbon nanotubes by hydrogen peroxide, H. Miyata, Y. Maniwa and H. Kataura, J. Phys. Chem. B, 110(2006) pp25-29.
 - Rietveld analysis and maximum entropy method of powder diffraction for bundles of single-walled carbon nanotubes, H. Kadowaki, A. Nishiyama, K. Matsuda, Y. Maniwa, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kataura, J. Phys. Soc. Jpn. 74 (2005) No.11 pp2290-2295.
 - Influence of diffusion of Fe atoms into the emissive layer of an organic light- emitting device on the luminescence properties, E. Shikoh, Y. Ando and T. Miyazaki, Journal of Applied Physics 97, 10D501 (2005).
 - Transport properties of C₆₀ thin film FETs with a channel of several-hundred nanometers, Y. Matsuoka, N. Inami, E. Shikoh, and A. Fujiwara, Sci. Technol. Adv. Mater. 6, 427-430 (2005)
 - Fabrication and characterization of field-effect transistor device with C_{2v} isomer of Pr@C₈₂, T. Nagano, E. Kuwahara, T. Takayanagi, Y. Kubozono and A. Fujiwara, Chem. Phys. Lett. 409, 187-191 (2005).
 - Metallic phase in metal-intercalated higher fullerene Rb_{8,8(7)}C₈₄, Y. Rikiishi, Y. Kashino, H. Kusai, Y. Takabayashi, E. Kuwahara, Y. Kubozono, T. Kambe, T. Takenobu, Y. Iwasa, N. Mizorogi, S. Nagase and S. Okada, Phys. Rev. B 71, 224118-1 – 224118-6 (2005).
 - Fabrication of field-effect transistor device with higher fullerene C₈₈, T. Nagano, H. Sugiyama, E. Kuwahara, R. Watanabe, H. Kusai, Y. Kashino, Y. Kubozono, Appl. Phys. Lett. 87, 023501-1 – 023501-3 (2005).
 - Pseudo Jahn-Teller effect observed in Eu@C₆₀, S. Emura, K. Shirai and Y. Kubozono, Phys. Scripta. T115, 507-509 (2005).
 - Fabrication of a logic gate circuit based on ambipolar field-effect transistors with thin films of C₆₀ and pentacene, E. Kuwahara, H. Kusai, T. Nagano, T. Takayanagi, Y. Kubozono, Chem. Phys. Lett. 413, 379-383 (2005).
 - Fabrication of C₆₀ field-effect transistors with polyimide and Ba_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{0.96}O₃ gate insulators, Y. Kubozono, T. Nagano, Y. Haruyama, E. Kuwahara, T. Takayanagi and K. Ochi, Appl. Phys. Lett. 87, 143506-1 – 143506-3 (2005).
 - Nanoscale patterning by manipulation of single C₆₀ molecules with a scanning tunneling microscope, S. Fujiki, K. Masunari, R. Nouchi, H. Sugiyama, Y. Kubozono and Akihiko

Fujiwara, Chem. Phys. Lett. 420, 82 – 85 (2006).

- Field-effect transistors with thin films of perylene on SiO₂ and polyimide gate insulators, T. Ohta, T. Nagano, K. Ochi, Y. Kubozono, and A. Fujiwara, Appl. Phys. Lett. 88, 103506-1 – 103506-3 (2006).

(2) 特許出願

H17 年度出願件数 : 5 件 (CREST 研究期間累積件数 : 16 件)