

研究課題名（和文）高度界面制御有機・無機複合構造による
量子物性の発現と応用

研究課題名（英文）Quantum properties and applications achieved
by highly-controlled fabrication of organic-inorganic complex structures

研究代表者

齊木 幸一郎 (SAIKI KOICHIRO)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授



研究の概要：有機・無機ヘテロ界面の諸問題を従来概念の延長線上にない手法で取り組み、無機基板上の有機薄膜成長制御法の開発、金属・絶縁体界面の新しい界面状態の実証、金属・有機物界面での電荷注入過程の解明、電流誘起による有機分子重合の検証、金属基板上ベンゼン重合によるナノグラフェンの合成と物性解明、第一原理計算に基づく平坦バンド強磁性物質の物質設計、などの成果を得た。

工学／応用物理学・工学基礎・表面界面物性／

キーワード：ヘテロ界面，界面状態，有機薄膜，グラフェン，第一原理計算，有機デバイス

1. 研究開始当初の背景

有機単結晶はバルクとして本来もっている低次元性や、化学修飾により多彩な物性変化を示す、という特徴が従来興味の主眼であったが、他の物質とのヘテロ界面における制御まで視野を広めて、バルクからヘテロ接合物性、接合型素子への進化を起こさせる段階が到来した。しかしながら、従来の有機薄膜研究では、環境の影響を受けやすい、試料依存性が高い、などの理由により現象の奥に潜む素過程の解明が十分ではなかった。無機物との対応で言えば、初めてのトランジスタが登場した時代に当たる。

2. 研究の目的

高度に界面を制御した有機・無機ヘテロ接合における新奇物性の発現を追及し、これにより物質科学における新分野を開拓するとともに、従来技術の延長線上にはないデバイスの基本原理を確立して21世紀の新技术基盤の創成を目標とする。具体的なテーマは、(1) 有機・無機ヘテロ界面の電子状態の探索 (2) 有機・無機ヘテロ接合における電荷注入過程の解明 (3) 無機基板上での有機重合系の作製と高分子強磁性の探索、である。

3. 研究の方法

従来蓄積してきた高度な有機薄膜成長技術を基礎とし、制御された環境下で有機・無機ヘテロ界面を構築する。実験グループと電子相関理論グループの密接な協力の下に、成長したヘテロ界面が発現する電子物性、磁性の機構を解明する。

4. 研究の主な成果

(1) 金属-絶縁体界面における新しい界面状態の実証 (文献 4, 8)

絶縁物の単結晶薄膜エピタキシャル成長技術と元素選択性のあるX線吸収端微細構造法(NEXAFS)の適用により、バンド理論では存在しないとされた絶縁体/金属界面におけるMIGSを初めて曖昧さなく実験的に観測した。同時に第一原理計算を行い、界面の1原子層の中に、絶縁体/金属界面に特有なMIGSバンドの存在を示し、MIGSは単に金属電子が絶縁体側に染み出したものではなく、界面陰イオン位置にのみ振幅を持ち、界面垂直方向に伸びたp軌道的な性質を持つことがわかった。これらの特性はNEXAFSの実験結果とも整合し、実験と第一原理計算の密接な連携により解明された特異な界面準位の存在は、固体物理、表面科学的に意義がある。

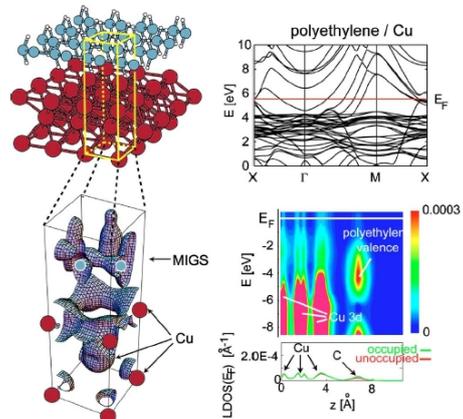


図1. MIGSの波動関数, バンド分散

(2)有機半導体の電荷極性の起源 (文献 1)

最近, 多くの有機半導体の電界効果トランジスタにおいて両極性動作が報告されている. 電子分光とトランジスタ特性を同一試料に対して測定する装置を開発・測定した結果, **図2**のダイアグラムに示すように, 金属 Fermi 準位の半導体の HOMO-LUMO 内の相対位置により電荷極性が決まり, 有効チャネル移動度は電荷注入障壁に対して指数関数的に変化することを見出した. この結果は, 有機半導体-金属界面では Fermi 準位をピン止めする界面準位が生成しないことを実験的に示したものであり, 基礎科学的にもデバイス応用上にも重要な成果である.

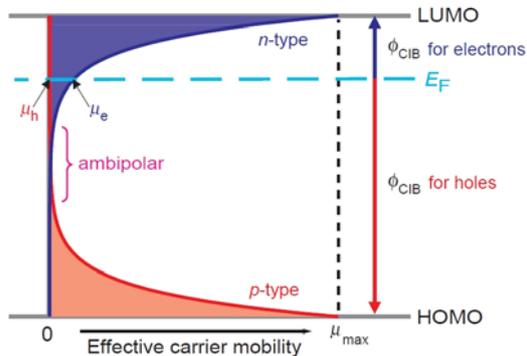


図2. フェルミ準位と電荷極性, 移動度の関係

(3)ナノグラフェンのエッジ状態 (文献 3)

グラファイトの端構造のうち zigzag 端は, Fermi 準位近傍における有限の状態密度・磁気秩序の発現が予測される興味深い系である. 従来の研究はバルクグラファイト結晶を剥離して現れたエッジについておこなわれていた. 本研究では Pt 基板上へのベンゼン暴露・加熱により, **図3**のSTM像に示すような1層のグラフェンシートに特徴的なハニカム構造が形成され, そのサイズは加熱温度により制御可能であり, 端は zigzag 端成分が多いことを見出した. UPS および NEXAFS から, ナノグラフェンでは Fermi 準位近傍にピークが観測され zigzag 端に由来するエッジ状態の存在が分光学的に確認された. グラフェン端でのトンネル電流のバイアス依存性(右下)から, エッジ状態の空間的かつエネルギー的な局在性が示され, さらに SMOKE 測定より, 約半数の試料から磁気秩序の存在が示唆された.

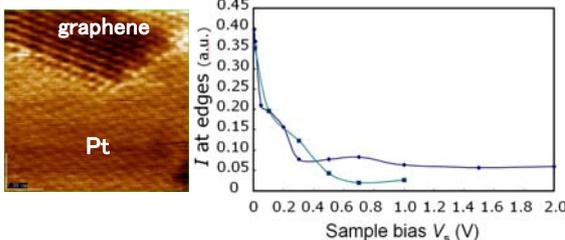


図3. (左) STM 像 (5 nm²), (右) STM 像におけるエッジ状態密度のバイアス依存性

5. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

金属-絶縁体界面 MIGS は新たな概念の創出で, 国際的に認知されている. 有機トランジスタの蓄積層に関する論文は国際的に引用数が多く, 界面に関わる物理・化学的諸問題への取組みは, 国内で高い評価を得ている. グラフェンのボトムアップ手法による合成および電子状態・磁性の研究は極めてインパクトの大きいものである.

6. 主な発表論文

- (1) Origin of carrier types in intrinsic organic semiconductors: T. Kaji, S. Entani, **S. Ikeda**, and **K. Saiki**, *Adv. Mater.*, (in press).
- (2) Graphoepitaxy of sexithiophene on thermally-oxidized silicon surface with artificial periodic grooves: **S. Ikeda**, **K. Saiki**, **T. Shimada** et al., *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 251905.
- (3) Growth of nanographite on Pt (111) and its edge state: S. Entani, **S. Ikeda**, **M. Kiguchi**, **K. Saiki**, **G. Yoshikawa**, I. Nakai, H. Kondoh, and T. Ohta, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 153126.
- (4) Metal induced gap states in epitaxial organic-insulator/metal interface: **M. Kiguchi**, **R. Arita**, **G. Yoshikawa**, **Y. Tanida**, **S. Ikeda**, S. Entani, I. Nakai, H. Kondoh, T. Ohta, **K. Saiki**, and **H. Aoki**, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 75446.
- (5) Electric induced charge injection and exhaustion in organic thin film transistors: **M. Kiguchi**, M. Nakayama, **T. Shimada**, and **K. Saiki**, *Phys. Rev. B*. 71 (2005) 035332.
- (6) Bulk-like pentacene epitaxial films on hydrogen terminated Si (111): **T. Shimada**, H. Nogawa, T. Hasegawa, R. Okada, H. Ichikawa, **K. Ueno**, and **K. Saiki**, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 061917.
- (7) Polar surface engineering in ultra-thin MgO(111)/Ag(111) -possibility of metal-insulator transition and magnetism: R. Arita, Y. Tanida, S. Entani, M. Kiguchi, **K. Saiki**, and H. Aoki, *Phys. Rev. B*. 69 (2004) 235423.
- (8) Metal-induced gap states at well defined alkali-halide/metal interfaces: **M. Kiguchi**, **R. Arita**, **G. Yoshikawa**, Y. Tanida, M. Katayama, **K. Saiki**, A. Koma and **H. Aoki**, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 196803.
- (9) Flat-band ferromagnetism in undoped and doped polyaminotmazole crystal: **R. Arita**, Y. Suwa, K. Kuroki, and **H. Aoki**, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 140403(R).

URL: <http://yukimuki.k.u-tokyo.ac.jp/>