

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 13 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22740239

研究課題名（和文）

酸化状態の連続制御によるジシアノフタロシアニンの特異なスピン状態の研究

研究課題名（英文）

Study of anomalous spin state on dicyano-Phthalocyanine molecule by continuous oxidation control

研究代表者

木保 基 (KIMATA MOTOI)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：20462517

研究成果の概要（和文）：

本研究の目的は電界効果トランジスタ(FET)構造に代表されるデバイス構造を用いて、分子性結晶の酸化状態を様々に変化させ、それに伴う磁気状態の変化を電子スピン共鳴(ESR)を用いて観測する事である。当初はフタロシアニン分子を含む有機磁性体を対象とする予定であったが、デバイス構造の作成に適した薄膜単結晶の作成が困難であったため、薄膜単結晶の作成が比較的容易と考えられる、BEDT-TTF 系有機伝導体を用いて、デバイス構造の作成を試みた。その結果電荷秩序系有機伝導体 α -(BEDT-TTF)₂I₃ を用いた試料において、電界効果による伝導度の変調を観測した。また、今回我々が作成したいくつかの試料においては、正負のゲート電圧両方において伝導度が上昇する、両極性の振る舞いを観測した。この結果は過去には報告されていない新規なものである。この成果は既に論文として出版されている。また、FET 構造における伝導チャンネルに代表される、非常に微小な領域からの ESR 信号を観測するための近接マイクロ波を用いた ESR 測定プローブの設計を行った。このような装置はこれまであまり例がなく装置開発の意義は大きい。部品加工業者のトラブルによって部品の納入が大幅に遅れたが、今後組み立ておよびテスト、調整を行う予定である。

研究成果の概要（英文）：

The aim of this study is control of the spin state of Phthalocyanine molecule using device structures, e.g., field effect transistor (FET), and electron spin resonance (ESR) investigation of the spin state. First, we have tried to make thin single crystal of Phthalocyanine, but the appropriate crystal size is not obtained yet. As an alternative way, we have fabricated a FET structure using the charge-ordered (CO) organic material α -(BEDT-TTF)₂I₃ to investigate the effects of electrostatic carrier injection. We have observed both n-type and bipolar behaviors in the CO state, whereas, previously, only n-type characteristics were reported. In addition, we have developed the electron spin resonance (ESR) measurement system using a near field microwave for measuring the ESR signal from a very small area such as a conducting channel in a FET structure. This system is now under construction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：物性実験

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：分子磁性，デバイス構造，電子スピン共鳴，電荷秩序

1. 研究開始当初の背景

分子の示す磁性は古くから研究者の関心を引き付けてきた対象である。本研究では中心にスピンを有する有機金属錯体分子，ジシアノフタロシアニン分子の特異なスピン状態を電界効果トランジスタ(FET)構造に代表される素子構造を用いて制御し，そのスピン状態の変化を電子スピン共鳴を用いて観測しようとするものである。

2. 研究の目的

ジシアノフタロシアニン分子のスピン状態を FET 構造などのデバイス構造を用いて連続的に制御し，その伴う ESR 信号の変化からその分子におけるスピン状態，および分子内相互作用の解明が最終的な目的である。また，それに加えてデバイス構造を用いた分子性物質の電子状態制御と ESR による物性研究をより広範囲の目的として含んでいる。

3. 研究の方法

本研究ではフタロシアニン分子を用いたデバイスの作成に必要な薄膜試料の作成を行う。またそれと平行して，最適な素子構造の探索も行う。その際には比較的薄膜化が容易な他の物質系（例えば BEDT-TTF 系有機伝導体など）の利用も視野に入れる。

4. 研究成果

本研究ではまずフタロシアニン分子膜のデバイス化を目指すために気相法を用いた薄膜単結晶の作成を試みた。その結果，単結晶を得る事には成功したが，デバイス作成のための十分な大きさの物の作成には至っていない。そこで，比較的簡単に薄膜単結晶が得られる BEDT-TTF 系有機伝導体を用いて FET 構造の作成を行った。具体的には低温で電荷秩序転移を示す錯体 α -(BEDT-TTF)₂I₃（以下 α -ET₂I₃）の薄膜単結晶を作成し，電界効果によるキャリア注入（酸化状態の制御）を試みた。基板には熱酸化処理した Si 基板を用いたので，ゲート絶縁膜は SiO₂ である。ソース・ドレイン電極には金を真空蒸着して用いた。またデバイスの構造をボトムコンタクト型，トップコンタクト型，トップゲート電極を有するボトムコンタクト型と様々に変化させデバイス構造依

存性も検討した。（図 1(a)-(c)）

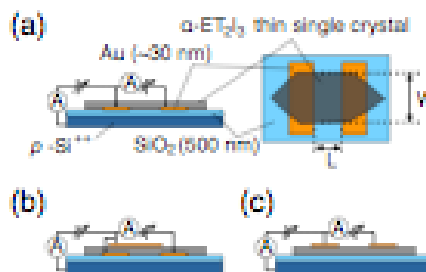


図 1

まず，ゲート電圧を印加しない場合の測定を行ったところ，バルクの単結晶であれば 135 K で観測されるはずの電荷秩序を伴う金属-絶縁体転移が 150-160 K で観測された。この結果は過去の報告と一致しており，薄膜単結晶を Si 基板に貼付けたことによる基板からの負圧効果として理解することが出来る。即ち，Si と α -ET₂I₃ の熱収縮率の違いから，基板上の α -ET₂I₃ が引き延ばされたことによると考えられる。このことを反映して電荷秩序状態における活性化エネルギーもバルク単結晶よりも大きな値を示した。（図 2）

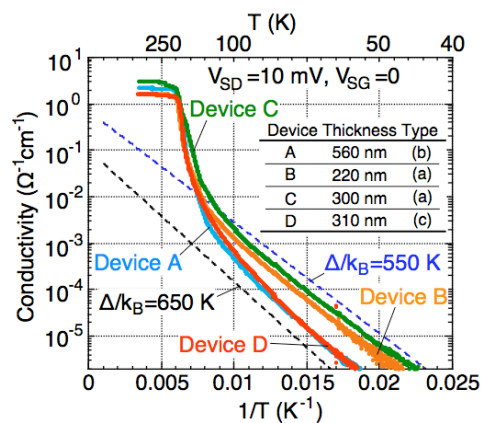


図 2

次にゲート電圧を印加したところ，デバイスは基本的に正のゲート電圧で伝導度が増加する n 型の特性を示した。また，電荷秩序状態における伝導度の温度依存性から，電荷秩序の活性化エネルギーはゲート電圧にほとんど依存しないことが明らかとなった。通常の半導体を用いた FET ではゲート

電圧によってソース・ドレインチャンネルにキャリアが蓄積されるとそれによってバンドベンディングが起こり、活性化エネルギーがゲート電圧に依存する振る舞いが観測される。しかし今回のデバイスではこの振る舞いが観測されておらず、このことは、ソース・ドレインチャンネル内に効率的にキャリアが蓄積されていないことを示唆していると考えられる。そこで、これらの結果を理解するモデルとして、有機半導体内の熱励起されたバルクのキャリアの分布がゲート電圧によってチャンネルに引き寄せられることを提案した。この結果は同様に強相関効果によって絶縁化しているモット絶縁体を用いた素子とは対照的な結果であり、二つの絶縁体状態における格子歪みの有無を反映していると考えられる。(図3(a), (b))

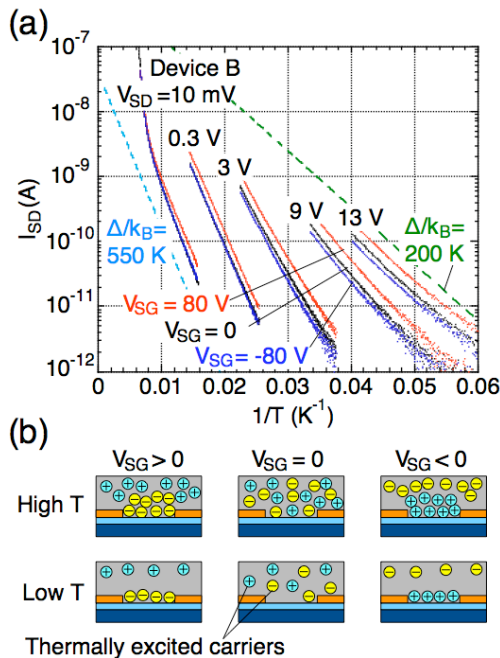


図3

また今回作成したデバイスは基本的に n 型の特性を示すが、いくつかのデバイスでは電子、正孔の両側で電流が増大する両極性の振る舞いを観測した。この結果は、電荷秩序系有機伝導体を用いた FET としては初めてである。いくつかのデバイスにおいて試料依存性を測定する事により、この系においては正孔の注入効率のみが有機半導体と電極、またはゲート絶縁膜との界面態の影響を強く受ける事が明らかになった。(図4)

次に、ゲート電極とソース電極間の静電容量の温度依存性を測定したところ、110 K

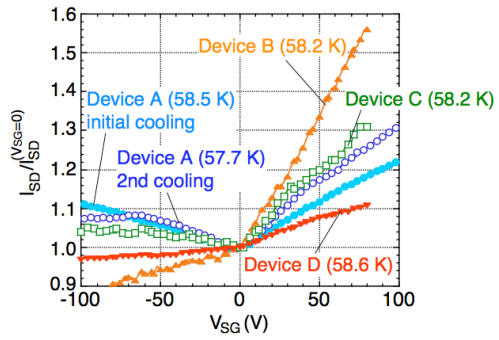


図4

付近と、50 K 付近で静電容量が減少する振る舞いが観測された。110 K 付近における静電容量の減少は金属絶縁体転移によるキャリア数の減少に対応していると考えられる。50 K 付近での静電容量の減少の原因は完全に明らかにはなっていないが、電極/有機半導体界面、もしくは有機半導体内における誘電率の減少に関連している。それらの原因としては電極/有機半導体界面に形成された電荷注入障壁の影響や、電荷秩序化した有機半導体における新たな相転移等の可能性を考慮する必要があると考えられる。(図5)

以上の成果は既に論文として出版されている。

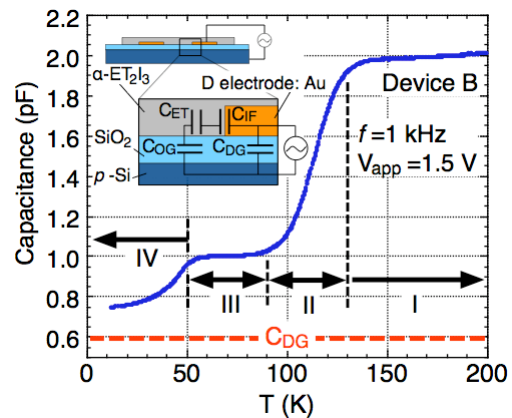


図5

上記の事柄と平行して、FET 構造における伝導チャンネルのような微小領域における ESR 信号を観測する手法として、近接マイクロ波を用いる方法を考案し、その装置開発も行っている。具体的にはマイクロ波の導波路としてセミリジッド同軸ケーブルを用い、この端から漏れ出る高周波磁場を ESR 測定に用いる。この方法ではマイクロ波アンテナと試料との距離をマイクロメートルオーダーで精密に制御する必要があると考えられるため、試料ステージにピエゾ素子を取り付け位置を制御する予定である。ま

たこれと平行して SiO₂ 等の基板上にマイクロ波導波路をデザインすることにより、基板上に作成した有機薄膜や、箔片単結晶の測定を可能にするステージの開発も行っている。これに関しては部品加工業者のトラブルで部品の納品が大幅に遅れたが、現在組み立て作業を行っている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

Motoi KIMATA, Takuma ISHIHARA, Hiroyuki TAJIMA, “Electrostatic Charge Carrier Injection into the Charge-Ordered Organic Material α -(BEDT-TTF)₂I₃” J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 073704.

〔学会発表〕(計1件)

石原拓真, 木俣基, 田島裕之 “電荷移動錯体単結晶 α -(BEDT-TTF)₂I₃ を用いた電界効果トランジスタの作製” 日本物理学会第67回年次大会, 2012年3月24日
関西学院大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木俣基 (KIMATA MOTOI)
東京大学・物性研究所・助教
研究者番号: 20462517

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし