

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510150

研究課題名(和文)カーボンナノシステムの有機分子修飾による電子特性制御

研究課題名(英文)Controlling of electric properties of carbon nanosystems by adsorption of organic molecules

研究代表者

田中 啓文(Tanaka, Hirofumi)

九州工業大学・生命体工学研究科・教授

研究者番号：90373191

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：アンジップ法で得られた半金属性単層GNRに平面有機分子を吸着させ、導電AFM法を用いて電気測定を行った。例えばhat-(CN)6という分子を吸着させたところ、I-V曲線にプラトーがNDIを吸着させるよりも大きく発現した。また、GNR幅より大きい粒子を吸着させてもプラトーは発現しなかった。単層GNRの交差構造を作製し、電子状態を走査トンネル分光法を用いて測定したところ、交差部のみ半導体性を示した。

研究成果の概要(英文)：Planar molecular nanoparticles are adsorbed to single layer graphene nanoribbon (GNR) obtained by unzipped carbon nanotube. Plateau was observed in I-V curve of GNR after adsorption of for example, hat-(CN)6. While particle larger than width of GNR adsorption did not make any change to I-V curves. Electric property of cross structure of semimetallic GNR was investigated and only cross point changed to the semiconduction property.

研究分野：ナノ物性

キーワード：グラフェンナノリボン カーボンナノチューブ アンジップ 平面分子 吸着 半導体化

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは電子の移動度が既存の半導体材料に比べ格段に高いことが知られており、多くの研究者がその研究に携わっている。その重要性から発見者がノーベル賞を受賞したことは記憶に新しい。一方、グラフェンは半金属であり、そのままでは半導体材料の代替にはならない。そこで研究者は血眼になりグラフェンを半導体にする手法を探索している。本研究では比較的幅の狭いグラフェンシート (= グラフェンナノリボン、GNR) を利用すること、および、平面有機分子をグラフェンに吸着・共有結合させることによりバンド構造に影響を与えバンドギャップ制御を含む電子特性制御を目指す事を目的とする。

2. 研究の目的

グラフェンナノリボン(GNR)の電子状態(金属半導体性やバンドギャップなど)を有機平面分子を用いた化学的修飾(吸着・結合)により自在に制御することを目指す。特に半金属状態からバンドギャップを開かせるために吸着分子を系統的に変化させ、GNRのバンドギャップの出現メカニズムの解明することでバンドギャップの自在制御を目指す。

3. 研究の方法

アンジップ法で得られた半金属性単層GNRに例えば hat-(CN)₆, hat=2,6,10-tricyano-3,7,11-triethoxy-1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene を吸着させ、導電 AFM 法を用いて電気測定を行った。

また、アンジップ単層GNRの交差構造を作製し、その周辺での電子状態を走査トンネル分光法を用いて測定した。

単層カーボンナノチューブとポリ酸(POM)ナノ粒子のネットワークを作製し、電流測定を行った。

4. 研究成果

単層GNRをギャップ幅2 μmのクロム/金電極に架橋させ、未修飾GNR及びGNR上にHAT(CN)₆溶液をドロップキャストした

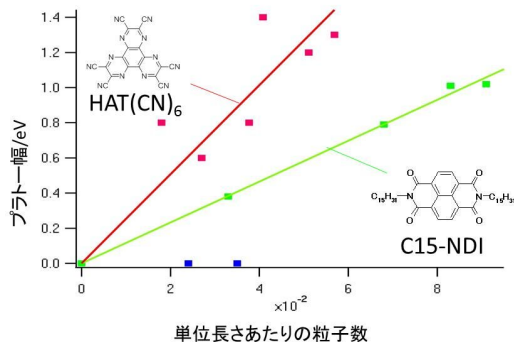


図1 GNRへの分子吸着のとプラトーの関係

試料の2種類を用意し、各々の電気測定を行った。図は得られた結果をグラフにしたものである。以前報告したC15-NDIの吸着粒子数とプラトー幅の関係にくらべ、HAT分子の方が吸着粒子数あたりのプラトー幅が大きくなることが判明した。一分子の面積がC15-NDIに比べ大きいことに起因すると考えられる。また、グラフ中の青いプロットのように、粒子が吸着しても付プラトーが発生しない場合もあった。これは吸着粒子の粒径がGNRの幅よりも大きくエッジ部を形成しない場合であった。よって、以前に示したようにプラトー発現要因は電流のエッジ近くへの回り込み効果に起因するという結論を強く支持する結果となった。

半金属GNRの交差構造を作製し走査プローブ分光法似て測定を行ったところ、GNRが一枚の部分では金属性を示したものが交差部のみで半導体特性を示した(図)。半金属GNRの上下の単層GNR間の相互作用による影響が見て取られ非常に興味深い。

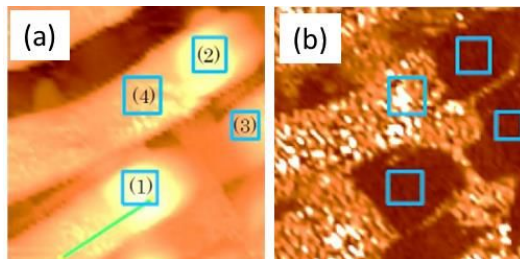


図2(a) GNRのSTM像(b)GNRのSTS像。白い部分が金属性。黒い部分が半導体性を示す。

単層カーボンナノチューブ(CNT)にポリ酸(POM)ナノ粒子を吸着修飾させ、電気測定を行った。POM単体では不正抵抗性(NDR)を示すことが知られており、ノイズ源となることが期待されているからである。1mm程度話した電極間に0V~125Vを印加したところ、電流のノイズ強度が印加電圧増加に伴い増加することが分かった。また150V印加時には電流が不安定になり、パルスが発生することが確認された。これはCNT/POMネットワークがニューロン発火デバイスとして用いることが可能であることを示唆しており、脳型コンピューティングへの応用が期待される。

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15件)

1. 「Effect of Protonation on the Single-Molecule-Magnet Behavior of a Mixed (Phthalocyaninato)(porphyrinato) Terbium Double-Decker Complex」
D. Tanaka, N. Sumitani, T. Inose, H. Tanaka, N. Ishikawa, T. Ogawa, Chem. Lett.,

accepted for publication (2015). 査読有

2 「Thin films of spin-crossover coordination polymers with large thermal hysteresis loops prepared by nanoparticle spin coating」

D. Tanaka, N. Aketa, H. Tanaka, T. Tamaki, T. Inose, T. Akai, H. Toyama, O. Sakata, H. Tajiri, T. Ogawa, *Chem. Commun.* 50, 10074-10077 (2014). 査読有

3 「光アシスト原子スイッチを用いたナノ光センサーの開発～人工網膜への可能性～」
田中啓文、小川琢治、技術情報協会、マテリアルステージ、6月号、1-4 (2014).

4 「Switching of single-molecule magnetic properties and observation of carbon-surface supramolecular structures of Tb(III) porphyrin double-decker complexes」

T. Inose, D. Tanaka, H. Tanaka, O. Ivashenko, T. Nagata, Y. Ohta, S. DeFeyter, N. Ishikawa, T. Ogawa, *Chem. Eur. J.* 20, 11362-11369 (2014). 査読有

5 「Sequential phase transition during fabricating b-Ag₂S film on Ag electrode by wet chemical process」

H. Tanaka, T. Akai, D. Tanaka, T. Ogawa, *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* 12, 185-188 (2014). 査読有

6 「Surface self-assembly of trans-substituted porphyrin double-decker complexes exhibiting slow magnetic relaxation」

D. Tanaka, T. Inose, S. Shimono, H. Tanaka, T. Tamaki, A. I. A. A. El-mageed, A. K. F. Dyab, N. Ishikawa, T. Ogawa, *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* 12, 124-128 (2014). 査読有

7 「Temperature-dependent current-voltage and photoresponsive properties for semiconducting nanodevices fabricated from an oligothiazole dithiol and gold nanoparticles」

T. Tao, J. Geng, L. Hong, W. Huang, H. Tanaka, D. Tanaka, T. Ogawa, X.-Z. You, *J. Phys. Chem. C* 117, 25325-25333 (2014). 査読有

8 「Influence of Atmosphere on Photo-Assisted Atomic Switch Operations」

T. Hino, T. Hasegawa, H. Tanaka, T. Tsuruoka, T. Ogawa, M. Aono, *Key Eng. Mater.* 596, 116-120 (2014). 査読有

9 「Advanced Photoassisted Atomic Switch

Produced Using ITO Nanowire Electrodes and Molten Photoconductive Organic Semiconductor」

A. Klamchuen, H. Tanaka, D. Tanaka, H. Toyama, G. Meng, S. Rahong, K. Nagashima, M. Kanai, T. Yanagida, T. Kawai, T. Ogawa, *Adv. Mater.* 25, 5893-5897 (2013). 査読有

10 「Volatile and nonvolatile selective switching of a photo-assisted initialized atomic switch」

T. Hino, T. Hasegawa, H. Tanaka, T. Tsuruoka, K. Terabe, T. Ogawa, and M. Aono, *Nanotechnology* 24, 384006 (2013). 査読有

11 「Rectification direction inversion in a phosphododecamolybdic acid / single-walled carbon nanotube junction」

L. Hong, H. Tanaka, T. Ogawa, *J. Mater. Chem. C* 1, 1137-1143 (2013). 査読有

12 「Large Rectification Effect Achieved by a Combination of Carbon Nanotubes Junction and Molecule-Carbon Nanotube Interface」

L. Hong, H. Tanaka, T. Ogawa, *Appl. Phys. Exp.* 5, 115102 (2012). 査読有

13 「Nanoscale diodes composed of single-walled carbon nanotube and physically adsorbed organic molecule nanoparticles」

Liu Hong, H. Tanaka, T. Ogawa, 12th IEEE Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO), 5pp. (2012). 査読有

14 「Temperature-dependent I-V characteristics for the nanocomposite semiconducting films composed of a thiol end-capped dinuclear macrocyclic complex and Au-NPs bridging 1 mm gap gold electrodes」

B. Hu, X.-C. Chen, W. Huang, H. Tanaka, T. Ogawa, X.-Z. You, *Dalton Trans.* 41, 14309-14315 (2012). 査読有

15 「Novel charge transports in DNA-templated nanowires」

G. Wang, H. Tanaka, L. Hong, Y. Matsuo, K. Niikura, M. Abe, K. Matsumoto, T. Ogawa, K. Ijiri, *J. Mater. Chem.* 22, 13691-13697 (2012). 査読有

16 「Entropy-Controlled 2D Supramolecular Structures of N,N'

-Bis(n-alkyl)naphthalenediimides on a HOPG Surface」

Y. Miyake, T. Nagata, H. Tanaka, M. Ohta, R. Kokawa, T. Ogawa, *ACS Nano* 6, 3876-3887 (2012). 査読有

17 「Influence of nanoparticle size on the electrical properties of naphthalenediimide on single-walled carbon nanotube wiring」
H. Tanaka, L. Hong, M. Fukumori, R. Negishi, Y. Kobayashi, D. Tanaka, and T. Ogawa, Nanotechnology 23, 215701 (2012). 査読有

〔学会発表〕(計 84 件)
数が多いので招待講演、依頼講演のみを記す

1 「ナノアーキテクチャーにおける知能創発～有機無機修飾ナノデバイスによる生体信号再現への挑戦～」
田中啓文、千葉大テニユアトラック教員主催セミナー Mar/10/2015. 依頼講演

2 「Fabrication of nanogap electrodes by molecular ruler method」
H. Tanaka, 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Fukuoka, Japan. Nov/15/2014. 招待講演

3 「カーボンナノチューブネットワークを用いた脳型デバイス」
田中啓文、ナノカーボンバイオセンサーの医療応用研究会、研究交流財団、名古屋。Oct/9/2014. 依頼講演

4 「Electric properties of single-walled carbon nanotube and nanoparticle complex for brain-like signal generation」
H. Tanaka, Seminar of material and metallurgy 2014, Jakarta, Indonesia. Oct/2/2014. 招待講演

5 「Electric properties of single-walled carbon nanotube and nanoparticle complex for neuron-like signal generation」
H. Tanaka, MRS-Id 2014, Bali, Indonesia. Sep/27/2014. 招待講演

6 「ナノカーボン・微粒子複合体の電気伝導特性」
田中啓文、日本物理学会、徳島大学、Sep/27/2013. 招待講演

7 「ナノカーボン・微粒子複合体の電気伝導特性」
田中啓文、第 3 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン若手研究会、大阪大学、Aug/4/2013. 招待講演

8 「少数分子/ナノカーボン複合体の電気特性」
田中啓文、第 2 回プローブ顕微鏡による表面分析研究会、レニショー名古屋支社、Dec/14/2012. 依頼講演

9 「Controlling electrical properties carbon nanosystems by nanoparticle adsorption」
H. Tanaka, L. Hong, R. Arima, M. Fukumori, D. Tanaka, T. Ogawa, Asia Nano2012, 麗江(中国) Sep/9/2012. 招待講演

など、上記を含め
国際会議 20 件、国内会議 64 件

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.brain.kyutech.ac.jp/~tanaka/research.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者
田中啓文 (TANAKA, Hirofumi)
九州工業大学・大学院生命体工学研究科・教授
研究者番号：90373191

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
田中大輔 (TANAKA, Daisuke)
大阪大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：60589399