

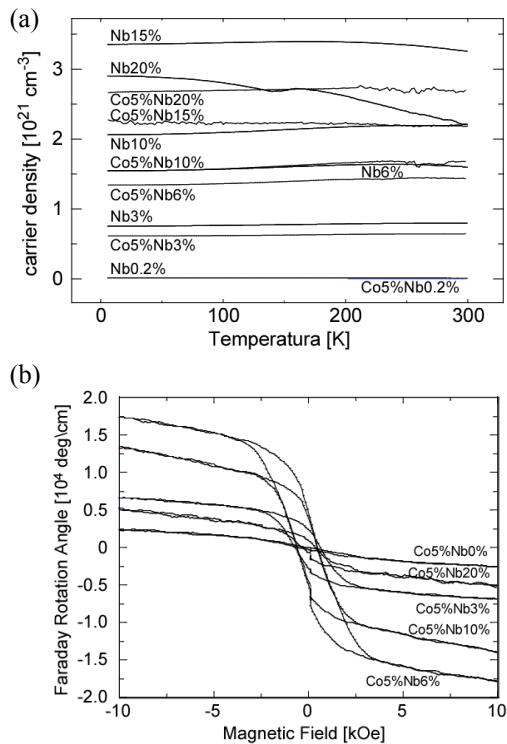
# SOLID STATE CHEMISTRY

## Annual Research Highlights

### (1) “Carrier-induced ferromagnetism in Co-doped TiO<sub>2</sub>”

Co-doped TiO<sub>2</sub> (Co:TiO<sub>2</sub>) has been attracting much attention as a new transparent ferromagnet at room temperature. Empirically, conducting Co:TiO<sub>2</sub> films, grown under reducing atmosphere, tend to show larger magnetic moments, suggesting a carrier induced ferromagnetism. However, it is also possible that Co metal segregates as fine particles. Here, we controlled carrier density,  $n_e$ , of Co:TiO<sub>2</sub> by doping Nb, which generates carriers with ~100% efficiency.

Ti<sub>0.95-x</sub>Nb<sub>x</sub>Co<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> films were grown by the PLD method. X-ray diffraction measurements confirmed that Nb is soluble to TiO<sub>2</sub> up to  $x=0.2$ . We found that  $n_e$  is equivalent to Nb content  $x$  up to  $x=0.1$ . Faraday rotation is enhanced almost linearly with increasing  $n_e$ . These results strongly suggest that the ferromagnetism of Co:TiO<sub>2</sub> is mediated by conduction electrons. Furthermore, we observed the anomalous Hall effect, clearly indicating that conduction electrons are spin polarized.

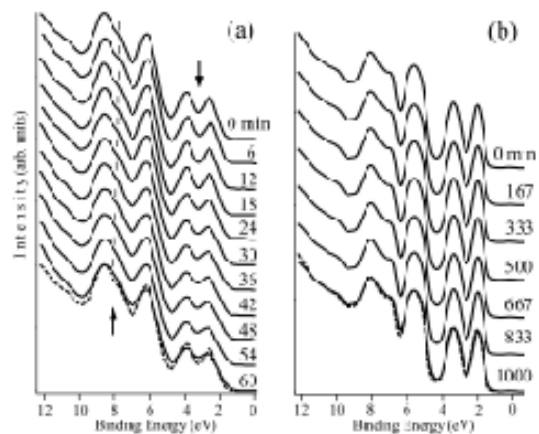


**Fig.1** (a) Carrier density and (b) Faraday rotation of Ti<sub>0.95-x</sub>Nb<sub>x</sub>Co<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>

### (2) “Photoelectron spectroscopy of C<sub>60</sub> field effect transistors and current induced polymerization”

We have measured ultraviolet photoelectron spectra of C<sub>60</sub> field effect transistors with biasing gate voltage. It was found that the spectra changed irreversibly during the measurement (Fig. 2(a)). By comparing the result with the spectrum of photopolymerized C<sub>60</sub> and with those of an epitaxial film grown on conductive substrate (Fig.2(b)), it was concluded that the photo-polymerization of C<sub>60</sub> by the ultraviolet photons used for the measurement was accelerated by ~ 1000 times. It was also found that the mobility of the FET is improved by about three times after this change.

As for the mechanism of the accelerated polymerization, it is pointed out that the conduction electrons may work as “catalyst” for the photopolymerization. The electric current to compensate the photoelectron emission runs much longer path ( $\sim x 1000$ ) in the FET structure than that in the epitaxial film used in the experiment. It is reasonably understood that the efficiency to induce the photopolymerization is much larger in the FET structure. This result is a typical example to show the carriers in the organic FETs are essentially radicals which have high reactivity.



**Fig.2** Time evolution of ultraviolet photoelectron spectra during the measurement of (a) C<sub>60</sub> FET (thickness 50nm) and (b) a C<sub>60</sub>(111) epitaxial film

1.(1)-13) *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2439-2441 (2004).

## 固体化学研究室

### 研究ハイライト

#### (1) Co添加TiO<sub>2</sub>のキャリア誘起磁性

Co添加TiO<sub>2</sub>は室温透明強磁性体として注目されている。導電性の試料が強磁性を示すことから、キャリア誘起によるメカニズムが提唱されているが、通常、キャリアを導入するためには還元雰囲気下で試料を合成する必要がある、Co金属の析出が否定できない。そこで、CoとともにNbを共添加することにより、キャリア制御を試みた。

Ti<sub>0.95-x</sub>Nb<sub>x</sub>Co<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>薄膜は、パルスレーザー蒸着法により合成した。X線回折の結果、Nbは、x=0.2まで固溶することを確認した。ホール測定から、キャリア量は、x<0.1の領域では、ほぼ添加したNb量に等しいことがわかった。また、ファラデー回転は、xに比例して増大し、10<sup>4</sup>度/cmにまで達した。これら結果は、キャリア誘起による強磁性を強く示唆する。さらに、ホール効果には磁場に対して非線形な成分(異常ホール効果)が観測された。これは、伝導電子が内部磁場を感じていることを表しており、上記キャリア誘起型のメカニズムに矛盾しない。

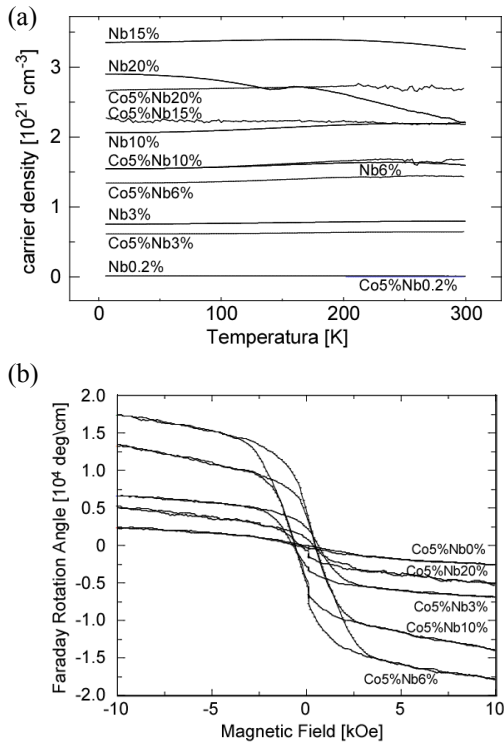


図1 Ti<sub>0.95-x</sub>Nb<sub>x</sub>Co<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>の(a)キャリア密度と(b)ファラデー回転角。

#### (2) C<sub>60</sub> 電界効果トランジスタの光電子分光と電流誘起光重合

有機電界効果トランジスタ(FET)の伝導機構を明らかにするため、超高真空中で作製した試料を *in situ* でゲート電界をかけた状態で紫外光電子分光を測定した。図2(a)に示すように、測定中にスペクトルが不可逆的に変化することが見出された。光重合したC<sub>60</sub>のスペクトル、および伝導性基板上的エピタキシャル膜のスペクトル変化(図2(b))との比較により、測定に用いた真空紫外光によるC<sub>60</sub>の光重合が通常の1000倍程度速く起きていることが明らかになった。また、この変化に伴い、FETの移動度が約3倍向上することも見出された。通常の光重合ではこのような移動度向上は見られないため、本実験では重合方向が電流経路に沿っている配向効果が示唆される。

重合が加速される機構として、C<sub>60</sub>中の伝導電子が光重合の触媒的な役割を果たすのではないかと考えている。光電子分光中に表面から放出される光電子を捕うために流れる電流の経路が実験で使用したFET構造の場合、エピタキシャル膜に比べて約1000倍長いこと、同じ電流値でも光重合を誘起する効率が高いことが原因であると考えられる。この結果は、有機FET中の電荷担体が反応性の高いラジカルであることを示す典型的な例である。

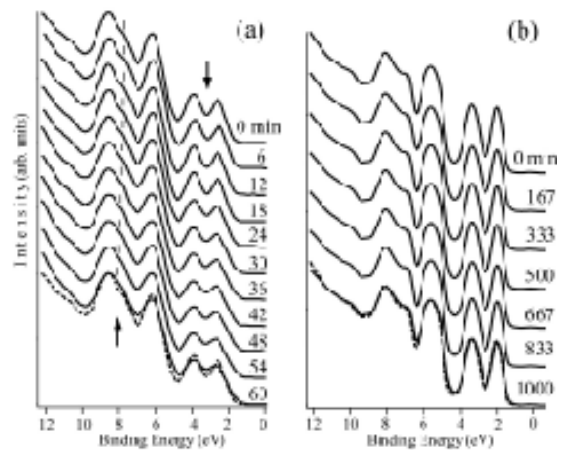


図2 (a) C<sub>60</sub> FET (膜厚 50nm) (b) C<sub>60</sub>(111)エピタキシャル膜 (膜厚 50nm) の紫外光電子分光の測定中の経時変化

1.(1-13) *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2439-2441 (2004).

## 1. 原著論文

### (1) Refereed Journals

- 1) T. Fukumura, Y. Yamada, H. Toyosaki, T. Hasegawa, H. Koinuma and M. Kawasaki, "Exploration of oxide-based diluted magnetic semiconductors toward transparent spintronics", *Appl. Surf. Sci.* **223**, 62-67 (2004).
- 2) H. Sugaya, S. Okazaki, T. Hasegawa, N. Okazaki, J. Nishimura, T. Fukumura, M. Kawasaki and H. Koinuma, "Photo-induced magnetism in perovskite-type Mn oxides investigated by using combinatorial methodology", *Appl. Surf. Sci.* **223**, 68-72 (2004).
- 3) X. R. Zhao, N. Okazaki, Y. Konishi, K. Akahane, Z. Kuang, T. Ishibashi, K. Sato, H. Koinuma and T. Hasegawa, "Magneto-optical imaging for high-throughput characterization of combinatorial magnetic thin films", *Appl. Surf. Sci.* **223**, 73-77 (2004).
- 4) N. Okazaki, S. Okazaki, H. Higuma, S. Miyashita, Y. Cho, J. Nishimura, T. Fukumura, M. Kawasaki, M. Murakami, Y. Yamamoto, Y. Matsumoto and H. Koinuma, "Characterization of  $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  composition-spread thin film by the scanning microwave microscope", *Appl. Surf. Sci.* **223**, 196-199 (2004).
- 5) K. Hasegawa, P. Ahmet, N. Okazaki, T. Hasegawa, K. Fujimoto, M. Watanabe, T. Chikyow and H. Koinuma, "Amorphous stability of  $\text{HfO}_2$  based ternary and binary composition spread oxide films as alternative gate dielectrics", *Appl. Surf. Sci.* **223**, 229-232 (2004).
- 6) M. Murakami, Y. Matsumoto, M. Nagano, T. Hasegawa, M. Kawasaki and H. Koinuma, "Combinatorial fabrication and characterization of ferromagnetic Ti-Co-O system", *Appl. Surf. Sci.* **223**, 245-248 (2004).
- 7) M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, P. Ahmet, K. Nakajima, T. Chikyow, H. Ofuchi, I. Nakai and H. Koinuma, "Cobalt valence states and origins of ferromagnetism in Co doped  $\text{TiO}_2$  rutile thin films", *J. Appl. Phys.* **95**, 5330-5333 (2004).
- 8) H. Toyosaki, T. Fukumura, Y. Yamada, K. Nakajima, T. Chikyow, T. Hasegawa, H. Koinuma and M. Kawasaki, "Anomalous Hall effect governed by electron doping in a room-temperature transparent ferromagnetic semiconductor", *Nature Mater.* **3**, 221-224 (2004).
- 9) M. Nagano, T. Hasegawa, N. Myoujin, J. Yamaguchi, K. Itaka, H. Fukumoto, T. Yamamoto and H. Koinuma, "The first observation of H-NMR spectrum of pentacene", *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L315-L316 (2004).
- 10) M. Nishiyama, G. Kinoda, Y. Zhao, T. Hasegawa, Y. Itoh, N. Koshizuka, and M. Murakami, "Nanometre-sized inhomogeneity in high- $J_c$   $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  superconductors", *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 1406-1410 (2004).
- 11) J. Kasai, N. Okazaki, T. Hasegawa, Y. Togawa, T. Sasagawa, J. Shimoyama, Kohji Kishio, M. Ohtani, T. Fukumura, M. Kawasaki, and H. Koinuma, "Observation of compositional fluctuation by scanning superconducting quantum interference device (SQUID) microscope in superconducting  $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L1327-L1329 (2004).
- 12) R. Okada, T. Miyadera, T. Shimada, A. Koma, K. Ueno and K. Saiki, "Methyl-terminated Si(111) surface as the ultra thin protection layer to fabricate position-controlled alkyl SAMs by using atomic force microscope anodic oxidation", *Surf. Sci.* **552**, 46-52 (2004).
- 13) T. Shimada, T. Suetsugu, T. Miyadera, Y. Yamamoto, A. Koma, K. Saiki and K. Kudo, "Accelerated photopolymerization and increased mobility in  $\text{C}_{60}$  field-effect transistors studied by ultraviolet photoelectron Spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2439-2441 (2004).
- 14) T. Shimada, H. Taira, T. Miyadera, A. Koma and K. Saiki, "Band structure and molecular orientation of ultrathin epitaxial films of squaric acid", *J. Phys. Chem. B* **108**, 5329-5332 (2004).
- 15) T. Kaji, T. Shimada, H. Inoue, K. Saiki, Y. Kuninobu, Y. Matsuo, E. Nakamura and K. Saiki, "Molecular orientation and electronic structure of epitaxial bucky ferrocene ( $\text{Fe}(\text{C}_{60}(\text{CH}_3)_5)\text{C}_5\text{H}_5$ ) thin films", *J. Phys.*

*Chem. B* **108**, 9914-9918 (2004).

- 16) T. Shimada, M. Nagahori and A. Koma, "Controlling molecular motion on the surface by electric field gradient during molecular beam epitaxy of liquid crystal ultrathin films", *Surf. Sci.* **564**, L263-269 (2004).
- 17) T. Shimada, Y. Yamamoto, T. Kaji, K. Itaka, H. Koinuma, Y. Kuninobu, Y. Matsuo, E. Nakamura and K. Saiki, "Photoinduced change in the Raman spectrum of buckyferrocene ((Fe(C<sub>60</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> )", *Solid State Commun.* **132**, 197-201 (2004).
- 18) Y. Yamamoto, H. Ichikawa, K. Ueno, A. Koma, K. Saiki and T. Shimada, "Morphological change of C<sub>60</sub> monolayer epitaxial films under photoexcitation", *Phys. Rev. B* **70**, 155415 (2004).

## 2. 総説・解説

- 1) 松本祐司, 村上真, 長谷川哲也: “コンビナトリアル薄膜技術と室温透明磁性薄膜の発見”, 応用物理, **73**, 587-592 (2004).
- 2) 長谷川哲也: “走査型プローブ顕微鏡”, 「先端の分析法—理工学からナノ・バイオまで—」, pp. 75-184, エヌ・ティー・エス (2004).
- 3) 島田敏宏: “有機薄膜 FET の電子分光”, 電気学会論文誌, **C 124**, 1229 (2004).