

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17H02764

研究課題名(和文)分光学的手法を駆使した電子デバイスの動作状態の解明

研究課題名(英文)Clarification of the operating states of pi-electronic devices using spectroscopic methods

研究代表者

岸田 英夫(Kishida, Hideo)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：40311633

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：共役系高分子、グラフェンなどの電子系物質は様々な光・電子デバイスへの応用が検討されている。電圧印加状態の電子状態の解明を目的に、共役系高分子、単層グラフェンをイオン液体デバイスによりドーピングしてラマン散乱測定を行った。共役系高分子においては、振動ラマン信号のみならず電子状態を反映したラマン信号の変化もとらえ解析した。単層グラフェンにおいては電子状態と格子振動の結合の振舞いを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電子系物質を用いたデバイスの動作状態について、基礎的な観点から電子状態、格子の状態を明らかにすることは、現在、様々な観点から行われている電子デバイス開発の一つの指針を与えることになると考えられる。また、イオン液体を用いた物性制御が幅広く試みられており、この制御された状態に関する知見は、今後のイオン液体を使った電子デバイスなどの研究開発における基礎的な情報として重要である。

研究成果の概要(英文)： π -electronic materials, such as conjugated polymers and graphene, have been investigated for potential applications to various (opto)electronic devices. For clarification of the electronic states under application of voltage, we have measured the Raman scattering spectra of conjugated polymers and single-layer graphene doped with ionic-liquid doping devices. For the conjugated polymers, not only changes of the vibrational Raman signals but also changes of the Raman signals reflecting the electronic states were revealed and analyzed. For single-layer graphene, the behavior of the coupling between lattice and electrons was clarified.

研究分野：光物性

キーワード：電子デバイス 共役系高分子 グラフェン イオン液体 ドーピング

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

共役系高分子、有機低分子材料、カーボンナノチューブ、グラフェンなどの電子系物質を用いた様々な電子デバイスが検討されてきた。これらの物質を用いた電子デバイスは、電場などの外場が印加された状態や電流が流れた状態で機能・動作することがある。このような動作状態は、もともとの各物質の電子状態とは異なっていることが予想される。物質によっては強い電子格子相互作用が働き電荷が局在化することもある。そのため、デバイスとして動作している状態における電子状態の詳細な解析は、電子デバイスの動作解析や新規デバイスの検討において重要となる。しかし、研究開始時から現在に至るまで、これらの点については未解明な点が多い。具体的には、電圧印加・電流注入などによるドーピングによるキャリアの生成、それに付随した電子状態・振動状態の変化、デバイス中の空間的な分布、またそれらの時間的な変化など解明すべき点が多い状況であった。

研究開始までに研究代表者は有機電荷移動錯体の非線形伝導状態について分光学的な研究を進めており、電流注入時の分子の振動状態について顕微ラマン分光による観測[1]を行っていた。さらに、電子状態の変化について電子ラマン散乱信号を用いて非線形伝導経路を可視化[2]することに成功していた。このように振動ラマン分光、電子ラマン分光が電子デバイスの動作状態の解明に寄与しうることを示していた。

2. 研究の目的

上記の背景をふまえ、本研究では、電子系材料のデバイス動作状態における電子状態の解明を目指して研究を行った。具体的には、共役系高分子およびグラフェンについてイオン液体を用いてドーピングを行い、それに伴う電子状態の変化を光学測定により解明することを目指した。分光手法としては主にラマン散乱分光を用いた。振動分光のみならず電子ラマン分光としての観点からもドーピング状態・デバイス動作状態の詳細について明らかにすることを目的とした。またデバイス動作状態の空間分布、時間応答、電子状態の詳細についても知見を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、主に平面型のイオン液体ドーピングセルを用いてドーピング状態を制御し研究を進めた。基板には石英あるいはフッ化カルシウム基板を用いた。基板上に一对の透明電極(酸化インジウムスズ(ITO)電極)を配置し、一方の電極上に電子系材料の薄膜を形成した。さらに両電極をイオン液体で覆った。このときイオン液体は可能な範囲で薄くした。イオン液体を透明基板(上部カバー)で覆うことによりセルを形成した。基板、電極、イオン液体、上部カバーのいずれも光透過性が高く、十分な精度の光学測定が可能であった。このセルを用いて、吸収スペクトル測定、ラマン散乱測定、フェムト秒レーザーパルスを用いた発光寿命の計測などの分光測定を行った。

4. 研究成果

(1) 共役系高分子PEDOT:PSSのイオン液体によるドーピング状態

共役系高分子PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) はドーパント高分子PSS (poly(styrene sulfonate)) との混合ポリマーPEDOT:PSSを形成する。PEDOT:PSSにおいては可視領域に位置する π - π^* 遷移がドーピングにより消失し、近赤外・赤外領域の新たな光学遷移を生じており、良好な電気伝導性を示す。このドーピング状態では可視光領域の透過率が高く、有機透明電極材料として様々な利用が検討されている。本研究ではこのドーピング状態にある共役系高分子PEDOT:PSSについて、イオン液体ドーピングセルを用いてドーピング状態を制御することを試みた。印加電圧を正負に変化させ吸収スペクトル測定を行ったところ、PEDOT:PSSの始状態に比べ脱ドー状態を含めドーピング状態を連続的に変化させることが可能であった。ドーピングが進むにつれ、振動によるラマン信号とは異なるブロードなラマンスペクトル構造が現れた。この新たな構造について、吸収スペクトルとの比較を行うことにより電子励起に対応する信号と考え、議論を行った。

(2) 単層グラフェンのイオン液体によるドーピング状態

上述のイオン液体セルを用いて単層グラフェンのドーピング状態について詳細に調べた。試料に用いた単層グラフェンは九州大学吾郷浩樹先生の研究グループにご協力いただき、成膜していただいた。電極間の電圧をイオン液体の電位窓内の範囲において変化させることによりドーピングレベルを変化させた。

まず、ラマン散乱測定(励起波長:632.8 nm)を行った。本研究では主に、二つの振動モード(GモードおよびDモード)に着目した。セル内の16点について測定を行い、場所依存性についても検討を行った。印加電圧に応じGモードのピーク位置が最大で 30 cm^{-1} あまり変化した。この変化量は、これまでに報告されているGモード波数-フェルミエネルギーの関係[3]に照ら

してみると、約 0.6 eV のフェルミエネルギーシフトに相当していることが分かった。このことより、イオン液体ドーピングセルを用いることにより、フェルミエネルギーを有意に変化させることが可能であると言える。さらに G モードのスペクトル形状を詳細に調べると、非対称化していることが分かった。この非対称性の起源は電子系との結合 (ファノ効果) によるものと考えられる。ドーピングレベルの変化に伴い、非対称度合いや非対称性を表すパラメータの符合は変化し、結合の変化の様子が明らかになった。またドーピングに伴い D モードが出現し、その強度には場所依存性が見られた。これはイオン液体分子のミクロな挙動の違いによるものと考えられるが、その詳細は明らかではない。D モードの出現は局所的な対称性 (周期性) の破れによるものと考えられる。さらにこの局所的な乱れは電子状態にも影響を与えており、乱れによりギャップ内状態が生成していると考えればファノ効果の強度についても説明が可能である。このようにイオン液体によるドーピングで制御された電子状態について、ドーピングの程度のみならず局所的な電子状態の変化などの詳細をラマン散乱スペクトルの解析から明らかにした。

さらにイオン液体ドーピングセルを用いて単層グラフェンのドーピング状態に関する時間分解発光測定を行った。光子エネルギー 1.55 eV、パルス幅 100 fs のレーザーを用いて試料を励起し、0.9 eV における発光の時間変化を周波数アップコンバージョン法によりドーピングレベルごとに観測した。その結果、いずれのドーピングレベルにおいても、発光強度は数 100 fs で減衰することが分かった。ドーピングレベルはこの測定試料についても G モードのラマンシフト波数により確認した。二温度モデル解析を適用し、緩和過程のドーピングレベル依存性を議論するとともに、ドーピング状態における正負の各イオン液体分子の役割についても考察した。

ドーピングデバイスを用いた光機能性の一つとして非線形光学応答の制御が考えられることから、単層グラフェンの第三高調波発生に関する基礎測定とグラフェンの非線形光学応答におけるドーピング効果に関して基礎的な検討を行った。

(3) イオン液体ドーピングセルのドーピング状態の空間依存性

平面型のイオン液体ドーピングセルを用いると、数ミリ角以上の比較的大きな面積にわたるドーピングが容易に実現できる。種々の光学測定や応用にこの平面型セルを用いる際には均一にドーピングが行われることが望ましい。そこで、このドーピングセルにおけるドーピング状態の空間依存性の評価をポリチオフェン薄膜を用いて行った。ポリチオフェンにおいてはドーピングの進行に伴い、ポーラロン状態が生成する。このとき、ポーラロンに起因した炭素-炭素結合の振動ラマン信号が現れる。そこで信号強度について空間マッピングを行い、面内のドーピングレベルのばらつきが比較的小さく、ほぼ均一にドーピングできていることを明らかにした。またドーピングレベルの程度によりそのばらつきが変化しないことを確認した。

< 引用文献 >

- [1] H. Kishida, T. Ito, A. Ito, and A. Nakamura, Appl. Phys. Express **4**, 031601 (2011).
- [2] A. Ito, Y. Nakamura, A. Nakamura, and H. Kishida, Phys. Rev. Lett. **111**, 197801 (2013).
- [3] G. Froehlicher and S. Berciaud, Phys. Rev. B **91**, 205413 (2015).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Daiki Inukai, Takeshi Koyama, Kenji Kawahara, Hiroki Ago, Hideo Kishida	4. 巻 124
2. 論文標題 Electronic States of Electrochemically Doped Single-Layer Graphene Probed through Fano Resonance Effects in Raman Scattering	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 26428 ~ 26433
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.0c06566	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 0件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Daiki Inukai, Takeshi Koyama, Kenji Kawahara, Hiroki Ago, Hideo Kishida
2. 発表標題 Experimental determination of the complex third-order nonlinear optical susceptibility in graphene
3. 学会等名 APS March Meeting 2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 犬飼大樹, 斉藤健輔, 小山剛史, 河原憲治, 吾郷浩樹, 岸田英夫
2. 発表標題 Control of the photoluminescence by tuning the Fermi level in single-layer graphene
3. 学会等名 第59回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 犬飼大樹, 小山剛史, 河原憲治, 吾郷浩樹, 岸田英夫
2. 発表標題 単層グラフェンにおける第三高調波発生の励起波長依存性
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮脇渉平, 犬飼大樹, 中村優斗, 小山剛史, 岸田英夫
2. 発表標題 ラマンイメージング法によるポリチオフェン薄膜のイオン液体ドーピング状態の評価
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 犬飼大樹, 小山剛史, 河原憲治, 吾郷浩樹, 岸田英夫
2. 発表標題 単層グラフェンにおける第三高調波発生との共鳴過程
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会(2020年)(新型コロナウイルス感染症関係の対応により現地開催中止)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 犬飼大樹, 斉藤健輔, 小山剛史, 河原憲治, 吾郷浩樹, 岸田英夫
2. 発表標題 イオン液体によりドーピングされた単層グラフェンの超高速時間分解発光測定
3. 学会等名 2020年第67回応用物理学会春季学術講演会(新型コロナウイルス感染症関係の対応により中止)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hideo Kishida, Tatsuki Maeda, Yuto Nakamura, Takeshi Koyama
2. 発表標題 Optical Study of PEDOT:PSS Doped with an Ionic Liquid
3. 学会等名 2019 MRS Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 犬飼大樹, 小山剛史, 河原憲治, 吾郷浩樹, 岸田英夫
2. 発表標題 イオン液体によりドーピングした単層グラフェンのラマン散乱分光III
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 徳田優, 犬飼大樹, 中村優斗, 小山剛史, 岸田英夫
2. 発表標題 ドーブされた共役系高分子PCPDTBTの分光学的研究
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 犬飼大樹, 小山剛史, 河原憲治, 吾郷浩樹, 岸田英夫
2. 発表標題 メーカーフリッジ法を用いた単層グラフェンにおける第三高調波発生の観測
3. 学会等名 第57回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 犬飼大樹, 小山剛史, 河原憲治, 吾郷浩樹, 岸田英夫
2. 発表標題 イオン液体によりドーピングした単層グラフェンのラマン散乱分光II
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会(2019年)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hideo Kishida
2. 発表標題 Optical study of electrically controlled -electronic systems
3. 学会等名 India-Japan Workshop on Biomolecular Electronics & Organic Nanotechnology for Environment Preservation (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大橋亮介, 中村優斗, 吉田幸大, 北川宏, 岸田英夫
2. 発表標題 t-ブチル基により修飾された多環芳香族炭化水素ヘキサベンゾコロネンの電場変調吸収
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 犬飼大樹, 小山剛史, 河原憲治, 吾郷浩樹, 岸田英夫
2. 発表標題 イオン液体によりドーピングした単層グラフェンのラマン散乱分光
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	小山 剛史 (Koyama Takeshi) (20509070)	名古屋大学・工学研究科・准教授 (13901)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	中村 優斗 (Nakamura Yuto) (00756132)	名古屋大学・工学研究科・助教 (13901)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関