

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 24 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23651

研究課題名（和文）電磁波分光を用いた半導体材料の超高压下構造物性相関解明

研究課題名（英文）Structure-property relationship of various semiconductors under high pressure probed by electromagnetic wave

研究代表者

筒井 祐介（Yusuke, Tsutsui）

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：50845592

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 1,100,000 円

研究成果の概要（和文）：有機材料は分子間ファンデルワールス力により結合しているため、圧力に対して分子間距離および相互作用が大きく変化すると期待される。本研究ではマイクロ波電気伝導度測定法を用いて、圧力印加時の伝導度変調の評価法を確立した。有機材料としてチエノアセン類をフレキシブル基板上に成膜して空洞共振器内部に設置し、基板の曲げにより内側の材料に圧力が印加される。X線回折実験では、有機半導体膜に導入できた最大歪みは0.8%程度であった。マイクロ波伝導度測定法により電気伝導度信号の増大が観測されたが理論計算ではバンド構造にはごく僅かな変化しか見られず、有効質量の減少ではなく緩和時間の増加に起因する可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マイクロ波電気伝導度測定法は通常の接触式電気伝導度測定法よりも粒界の影響を受けにくく、成膜の最適化なしに材料の本質的な電気伝導度にアクセスが容易である。本研究により、フレキシブル基板を用いた圧力印加時の電気伝導度をマイクロ波でプローブする測定系を開発した。これまでフレキシブル基板を曲げたときの材料の電気特性はあまり研究がなされてこなかったが、これによりさまざまな有機半導体材料の電気特性を評価することが可能になると期待される。

研究成果の概要（英文）：Since inter-molecular interaction is basically based on weak van der Waals force, the external pressure is expected to largely modulate the inter-molecular distance and electronic property of organic semiconductors. In this research, thienoacenes coated on a flexible substrate was pressurized by introducing the bending on substrate, and their conductivity was monitored by microwave conductivity.

Based on in-situ X-ray diffraction experiment, 0.8% modulation in their crystal lattice was induced by bending of the substrate. While band calculation afforded subtle modulation in its band structure, microwave conductivity has increased upon bending, suggesting the increase in relaxation time would be the origin rather than the decrease in the effective mass.

研究分野：有機材料化学

キーワード：有機半導体 圧力 電気伝導度

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機材料は、大別して分子内の共有結合と、分子間のファンデルワールス力というエネルギースケールが大きく異なる強度の結合が共存しているという特異性から、外部圧力に対する構造ならびに物性の変化に興味を持たれるが、外部圧力に対する構造ならびに物性の基礎的变化に対しては十分に研究が進んでいない。特に、フレキシブル基板において素子に曲げを導入した際に、電気伝導度にどのような影響を与えるのか、その構造変化と電気特性に着目した例は少ない。

2. 研究の目的

本研究では、フレキシブル基板を用いたマイクロ波電気伝導度評価システムを構築する。これを用いて有機半導体材料に圧力を印加し、電気伝導度の変調を評価する。

3. 研究の方法

有機半導体材料に異方的圧力を印加し、マイクロ波伝導度測定法を用いて、バルク内の電荷輸送特性に関して評価を行う。X線回折測定により異方的圧力下における構造同定、第一原理計算と組み合わせることにより有機半導体中の電荷キャリアダイナミクスの圧力応答に関して評価する。

4. 研究成果

本研究では、静的異方的圧力下における非接触電気伝導度変調評価法を確立することを目的としていた。フレキシブル基板として、250 μm の厚さの polyethylene naphthalate (PEN) を用い、dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DNNT) を 1 μm 真空蒸着し、この上部に Cytop をスピンコートによりコーティングした。面直 X 線回折により、結晶の成長を確認したところ、001, 002, 003 ピークが確認され、c 軸が基板に垂直に edge-on の形で成長していることが確認された(図 1)。この基板を曲げることにより、a, b 軸方向からの圧縮を印加することが可能であると考えられる。

本素子をマイクロ波空洞共振器内部に挿入し、石英棒を支えにしなながらテグスを用いて基板を曲げ、同時にマイクロ波光電気伝導度をモニターした。マイクロ波光電気伝導度の測定には、Xバンドガンダイオード発振器、ショットキーダイオードディテクタ(1N23型)およびオシロスコープ(Tektronix TDS 3032B)を用い、外部からパルスレーザー(Spectra Physics, Quanta-Ray INDI-HG, 355 nm, パルス幅 6-9 ns, 10 Hz, ~1 mW)を照射したときの反射マイクロ波の強度変化から光電気伝導度を見積もった。このとき、反射マイクロ波強度と電気伝導度の間には比例関係が成立する。得られた光電気伝導度は図 2 に示しており、圧縮方向に曲げを導入することで、光電気伝導度が増加していることが確認できる。曲げの導入により、結晶構造にどのような変化が現れているかを確認するために、高エネルギー加速器研究機構(KEK, BL08B)において in-situ X 線回折測定を行った。波長 0.100 nm の X 線を 500 μm 角のコリメータを通してサンプルに照射し、回折光をイメージングプレートで取得し、デジタル化を行った。試料の曲げの導入には穴の空いた真鍮棒($\phi 3$ mm)を用いた。2 $\theta = 12.3^\circ$ (11-1), 15.0 $^\circ$ (020), 18.2 $^\circ$ (12-1)の位置に回折が見られているが、曲げを導入することにより、位置のシフトが観測された。回折ピークのフィッティングを行い、格子定数を算出したところ、b 軸が最大で 0.7% 程度縮んでいることが分かった。湾曲した素子を二次曲線近似し、ベルヌーイオイラーの仮定のもと素子の圧縮率を見積もると、最大で 0.8% となり実験値との相関が見られることから、曲げに伴う圧力が結晶格子に導入さ

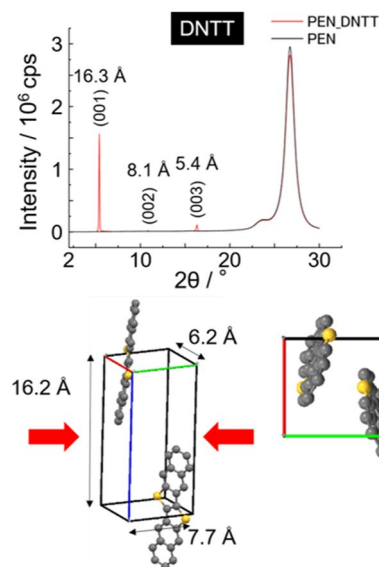


図 1. 面直 X 線回折測定の結果。基板のみ(黒)および基板と DNNT の回折強度。下図は DNNT の単結晶構造と、想定される圧力の方向を示している。

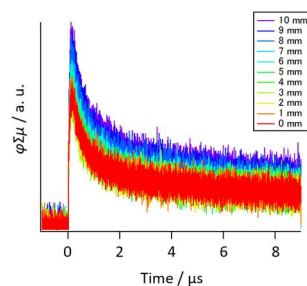


図 2. DNNT/PEN 素子のマイクロ波光電気伝導度の測定結果。曲げの導入に伴い、信号の増大が確認できる。

れていると考えられる。

結晶格子をもとに構造最適化およびバンド計算を行った(図4)。バンド構造の概形には曲げに伴う変化がほとんど確認できないが、有効質量を算出すると、曲げに伴い a^* および b^* 軸方向に+10%、-1%の変化が予測された。量子効率の変化がないと仮定したとき、この有効質量の変化は観測された光電気伝導度の変化を説明するのに十分ではなく、曲げに伴い緩和時間が変調していることが示唆される。本実験系は特に、大きい単結晶が得られない材料に対しても有効である高い汎用性・適用性を有しているため、今後の多くの材料の評価に応用ができると考えている。

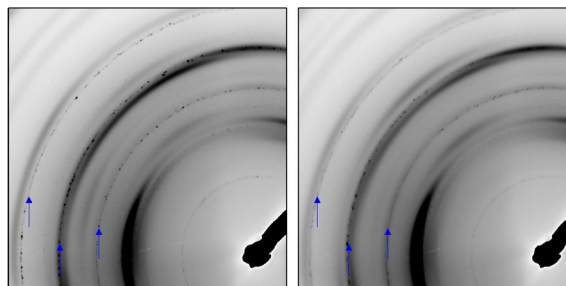


図3. DNTT/PEN 素子の二次元 X 線回折測定結果。左: 歪みの導入前、右: 最大歪みの導入時。図中の矢印は DNTT の(11-1), (020), (12-1)の回折ピークを示す。

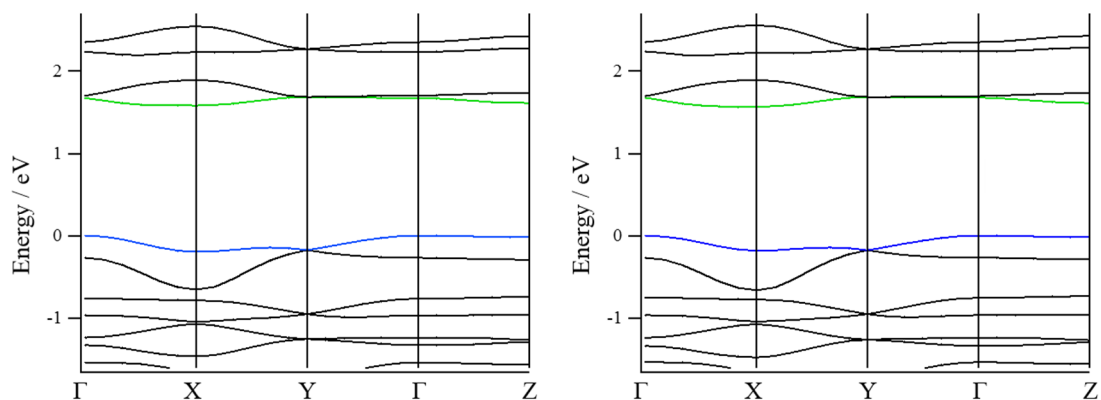


図4. DNTT のバンド構造の計算結果(左: 歪み導入前、右: 最大歪み導入時)。青線および緑線はそれぞれ最高価電子帯、最低伝導帯を示す。エネルギーは最高価電子帯からの差分を示している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Tsutsui Yusuke, Zhang Wanying, Ghosh Samrat, Sakurai Tsuneaki, Yoshida Hiroyuki, Ozaki Masanori, Akutagawa Tomoyuki, Seki Shu	4. 巻 -
2. 論文標題 Electrically Switchable Amplified Spontaneous Emission from Liquid Crystalline Phase of an AIEE Active ESIPT Molecule	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Optical Materials	6. 最初と最後の頁 1902158 ~ 1902158
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adom.201902158	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 -

1. 著者名 Zhang Wanying, Suzuki Satoshi, Cho SeongYong, Watanabe Go, Yoshida Hiroyuki, Sakurai Tsuneaki, Aotani Mika, Tsutsui Yusuke, Ozaki Masanori, Seki Shu	4. 巻 35
2. 論文標題 Highly Miscible Hybrid Liquid-Crystal Systems Containing Fluorescent Excited-State Intramolecular Proton Transfer Molecules	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 14031 ~ 14041
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.9b02272	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 -

1. 著者名 Hattori Yusuke, Nishimura Nozomi, Tsutsui Yusuke, Ghosh Samrat, Sakurai Tsuneaki, Sugiyasu Kazunori, Takeuchi Masayuki, Seki Shu	4. 巻 55
2. 論文標題 Rod-like transition first or chain aggregation first? ordered aggregation of rod-like poly(p-phenyleneethynylene) chains in solution	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 13342 ~ 13345
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9CC06892A	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0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------