

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月21日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656011

研究課題名（和文） 有機半導体への位置選択的ドーピング

研究課題名（英文） Local doping to organic semiconductors

研究代表者

下谷 秀和 (HIDEKAZU SHIMOTANI)

東北大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：60418613

研究成果の概要（和文）：

有機半導体へのキャリアドーピングを行い、キャリア易動度と金電極からのキャリア注入の接触抵抗のキャリア濃度依存性を求めた。キャリアドーピングはイオン液体を電解液として用いた電気二重層トランジスタ構造を用いて行い、変位電流法と4端子法によりキャリア易動度と接触抵抗を求めた。その結果、接触抵抗はキャリア濃度の増加とともに初めは減少するが、途中で増加に転じることが分かった。さらに、接触抵抗のキャリア濃度依存性は易動度の依存性と反比例しており、金属・有機半導体拡散制限注入機構が成り立っていることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Dependence on carrier concentration of carrier mobility and contact resistance of carrier injection from a metal electrode were measured for organic semiconductor single crystals. The carrier concentration was controlled by an electric double-layer transistor (EDLT) structure employing an ionic liquid as an electrolyte. The contact resistance from a gold electrode to the organic semiconductor firstly decreased by increasing the carrier concentration, and then increased by increasing the carrier concentration. The carrier concentration dependence of the contact resistance is inversely proportional to that of carrier mobility. This behavior is well explained by the diffusion-limited thermionic emission model.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：有機・分子エレクトロニクス

1. 研究開始当初の背景

電気化学的手法を用いた有機半導体へのキャリアドーピングは半導体中のキャリア濃度を大きく変化させることができるため、有機エレクトロニクスの重要な技術基盤として期待されている。特に、金属電極からのキャリア注入の接触抵抗のキャリア濃度に依存した変化は主要な問題の一つになって

いる。

2. 研究の目的

金属電極と有機半導体の界面へのキャリアドーピングにより金属電極から有機半導体へのキャリア注入の接触抵抗がどのように変化するかを測定し、キャリア注入機構を明らかにする。

3. 研究の方法

電解液を用いた有機半導体単結晶へのキャリアドーピングによるキャリア(正孔)の易動度および金電極からのキャリア注入の接触抵抗を4端子法により測定した(図1)。このとき、キャリア濃度はゲート電極に印可する電圧(ゲート電圧)の大きさによって制御した。

キャリアドーピングより蓄積されたキャリアの濃度のゲート電圧依存性はポテンシヨスタットを用いて測定した変位電流の積分から電極表面に蓄積されたキャリア濃度を引き去ることにより求めた。変位電流のうち、ファラデー電流の成分は正方向走査と負方向走査の変位電流を差し引きすることで低減させた。

キャリア易動度はこのようにして求めたキャリア濃度と4端子測定法により求めたチャネルの面抵抗から計算した。

有機半導体としては、アルゴンガスをキャリアガスとした気相輸送法で成長させたルブレンの単結晶を酸化膜付きのシリコン基板に貼り付けたものを用い、電解液には1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide (EMIM-TFSI) や1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMIM-BF₄)、N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl) ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide (DEME-TFSI) 等の各種イオン液体を用いた。

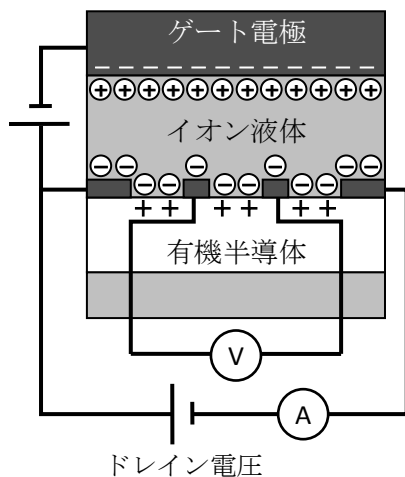


図1. 測定試料の構成図

4. 研究成果

有機半導体にキャリアをドーピングした時、一般的にはキャリアドーピングに伴い、接触抵抗の単調減少が期待される。しかし実際には、初めのうちは接触抵抗はキャリア濃度の増加に伴い減少した後、極小値を持ち、その

後キャリア濃度が増加するに伴い、接触抵抗も増加した。

そこから、逆にキャリア濃度を減少させると増加させた場合の接触抵抗と同じカーブをたどり元の値に戻ったことから、接触抵抗の増加は資料の劣化によるものではない可逆的な変化であることが分かった。この現象はイオン液体の種類を変えても同様にみられた。

変位電流法から求めたキャリア濃度を基にして、キャリア易動度のキャリア濃度依存性を導出して接触抵抗のキャリア濃度依存性と比較すると、この接触抵抗の変化はキャリアの易動度の変化と同時に起こっており、金電極から有機半導体へのキャリア注入の接触抵抗がキャリア易動度に反比例することが分かった。

このような挙動を説明できるキャリア注入機構として、この金属電極と有機半導体単結晶の界面では拡散制限注入機構が成り立つことを明らかにした。

金属電極から有機半導体へのキャリア注入の接触抵抗は有機エレクトロニクスにおける大きな課題であり、今回の結果は接触抵抗を低減させる戦略を考える出発点となるものである。

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9件)

1. Y. Yomogida, J. Pu, H. Shimotani, S. Ono, S. Hotta, Y. Iwasa, T. Takenobu, "Ambipolar Organic Single-Crystal Transistors Based on Ion Gels", *Advanced Materials*, 査読有、24 巻、2012 年、4392-4397、DOI: 10.1002/adma.201200655
2. R. Yamamoto, H. Morisaki, O. Sakata, H. Shimotani, H. T. Yuan, Y. Iwasa, T. Kimura, Y. Wakabayashi, "External electric field dependence of the structure of the electric double layer at an ionic liquid/Au interface", *Applied Physics Letters*, 査読有、101 巻、2012 年、053122-1-3、DOI: 10.1063/1.4742920
3. K. Taniguchi, A. Matsumoto, H. Shimotani, H. Takagi, "Electric-field-induced superconductivity at 9.4 K in a layered transition metal disulphide MoS₂", *Applied Physics Letters*, 査読有、101 巻、2012 年、042603-1-3、DOI: 10.1063/1.4740268
4. Z. Chen, H. T. Yuan, Y. Zhang, K. Nomura,

- T. Gao, Y. Gao, H. Shimotani, Z. F. Liu, Y. Iwasa, “Tunable Spin-Orbit Interaction in Trilayer Graphene Exemplified in Electric-Double-Layer Transistors”, *Nano Letters*, 査読有、12 巻、2012 年、2212-2216、DOI: 10.1021/nl204012c
5. P. H. Xiang, S. Asanuma, H. Yamada, I. H. Inoue, H. Sato, H. Akoh, A. Sawa, K. Ueno, H. T. Yuan, H. Shimotani, M. Kawasaki, Y. Iwasa, “Strain-Mediated Phase Control and Electrolyte-Gating of Electron-Doped Manganites”, *Advanced Materials*, 査読有、23 巻、2011 年、5822-5827、DOI: 10.1002/adma.201102968
6. N. Dragoë, A. M. Flank, P. Lagarde, S. Ito, H. Shimotani, H. Takagi, “Molecular thermal contraction of the Ar@C₆₀ endohedral fullerene”, *Physical Review B*, 査読有、84 巻、2011 年、155448、DOI: 10.1103/PhysRevB.84.155448
7. J. T. Ye, M. F. Craciun, M. Koshino, S. Russo, S. Inoue, H. T. Yuan, H. Shimotani, A. F. Morpurgo, Y. Iwasa, “Accessing the transport properties of graphene and its multilayers at high carrier density”, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 査読有、108 巻、2011 年、13002-13006、DOI: 10.1073/pnas.1018388108
8. T. Nojima, H. Tada, S. Nakamura, N. Kobayashi, H. Shimotani, Y. Iwasa, “Hole reduction and electron accumulation in YBa₂Cu₃O_y thin films using an electrochemical technique: Evidence for an n-type metallic state”, *Physical Review B*, 査読有、84 巻、2011 年、020502、DOI: 10.1103/PhysRevB.84.020502
9. H. T. Yuan, H. W. Liu, H. Shimotani, H. Guo, M. W. Chen, Q. K. Xue, Y. Iwasa, “Liquid-Gated Ambipolar Transport in Ultrathin Films of a Topological Insulator Bi₂Te₃”, *Nano Letters*, 査読有、11 巻、2011 年、2601-2605、DOI: 10.1021/nl201561u
- [学会発表] (計 10 件)
1. Hidekazu Shimotani, Satoshi Tsuda, Hongtao Yuan, Yohei Yomogida, Rieko Moriya, Taishi Takenobu, Kazuhiro Yanagi, Yoshihiro Iwasa, “Continuous Carrier Tuning in Metallic and Semiconducting SWNT Film”, Japan-France Seminar : Physics and Control of Clustering Crystals, 2012 年 12 月 5 日～7 日、淡路夢舞台国際会議場 (淡路市)
2. Hidekazu Shimotani, “EDLT of SWNT: single bundle and thin film”, EDLT TOKYO, 2012 年 9 月 9 日～10 日、東京大学 (東京)
3. 下谷秀和, “固液界面の強電場を利用したキャリア制御による電子相転移の発現”, 日本物理学会 第 67 回年次大会、2012 年 3 月 24 日～27 日、関西学院大 (兵庫県)
4. 下谷秀和, “電気二重層トランジスタによる金属・有機界面のキャリア注入機構の解明”, 特定領域研究「配列ナノ空間を利用した新物質科学 ユビキタス元素戦略」配列ナノ空間研究会 (第 3 回)、2012 年 3 月 22 日～23 日、東京工業大学 (東京都)
5. Hidekazu Shimotani, Satoshi Tsuda, Hongtao Yuan, Yohei Yomogida, Rieko Moriya, Taishi Takenobu, Kazuhiro Yanagi, Yoshihiro Iwasa, “One-dimensional nature in transport property of SWNT thin film electrochemical transistor”, APS March Meeting 2012, 2012 年 2 月 27 日～3 月 2 日、ボストン (アメリカ)
6. 下谷秀和, “金属・半導体分離単層カーボンナノチューブ薄膜の連続的キャリア濃度制御”, 特定領域研究「配列ナノ空間を利用した新物質科学 ユビキタス元素戦略」第 9 回領域会議、2012 年 1 月 6 日～7 日、物質・材料研究機構 (茨城県)
7. Hidekazu Shimotani, Satoshi Tsuda, Hongtao Yuan, Yohei Yomogida, Rieko Moriya, Taishi Takenobu, Kazuhiro Yanagi, Yoshihiro Iwasa, “One-Dimensional Electronic Transport in Nanotube Random Network Transistors at Room Temperature”, 2011 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2011 年 11 月 28 日～12 月 2 日、Hynes Convention Center, ボストン (アメリカ)
8. 下谷秀和, “金属・半導体分離単層カーボンナノチューブ薄膜の連続的キャリア濃度制御”, 第 5 回物性科学領域横断研究会、2011 年 11 月 20 日、東北大学 (宮城県)
9. 下谷秀和, 津田 諭, 袁 洪涛, 蓬田 陽平, 守屋 理恵子, 竹延 大志, 柳 和宏, 岩佐 義宏, “金属・半導体分離 SWNT 薄膜の 1 次元的伝導特性”, 日本物理学会 2011 年秋季大会、2011 年 9 月 21 日、富

山大学（富山県）

10. 下谷秀和、“Continuous Carrier Tuning in Metallic and Semiconducting SWNT Film”、特定領域研究「配列ナノ空間を利用した新物質科学」若手研究会、2011年7月15日～16日、東北大学北青葉山キャンパス(宮城県)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

下谷 秀和 (HIDEKAZU SHIMOTANI)
東北大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：60418613

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：