

機関番号：15301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23684028

研究課題名(和文) 様々な外部環境下における有機化合物へのキャリア注入と新奇物性の探索

研究課題名(英文) Study on physical properties of organic compounds in various external environments by field-effect carrier doping

研究代表者

堀場 律子(江口律子)(HORIBA (EGUCHI), Ritsuko)

岡山大学・自然科学研究科・助教

研究者番号：50415098

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,100,000円、(間接経費) 6,030,000円

研究成果の概要(和文)：有機化合物は外部環境に影響されやすく、真空下を始め大気や様々なガスの環境下において異なる電子物性の振る舞いを示すことが予想される。このような有機化合物の特性を利用して、本研究では電界効果キャリアドーピングによる伝導制御を行った。フェナセン分子を使った電界効果では世界最高水準の電界効果移動度(キャリアの動きやすさの指標)を達成した。これは電界効果によって半導体的な伝導を示す有機物質の伝導特性を金属的に変化させることができると期待される結果である。

研究成果の概要(英文)：Organic compounds are easily affected by the external environment. The electronic properties of organic compounds show interesting phenomena in the environment of various gases, air and vacuum. In this study, the field-effect transistor (FET) characteristics of organic compounds were extensively investigated to control the electrical properties. The field-effect mobility, which was one of the highest reported values for organic thin-film FETs, was achieved in FET devices using phenacene molecules. These results indicate that it is expected to be able to observe the metallic behavior in the field-induced electrical transport of phenacene thin films.

研究分野：物理学

科研費の分科・細目：物性

キーワード：分子性固体 芳香族有機化合物 電界効果 超伝導

1. 研究開始当初の背景

エネルギー、資源、環境問題に立ち向かうために有用な物質開発が望まれる昨今であるが、その中で有機化合物はフレキシブルかつ環境にやさしい物質・材料として各方面で盛んに研究が行われている。しかし、無機化合物に比べ有機化合物は電子状態の詳細やキャリアの振る舞いなど電子物性の詳細が明らかになっていない部分が多く存在する。有機芳香族炭化水素分子の中で最高の超伝導転移温度(7 K、20 K)を示すカリウムドーピングピセンが報告され、1分子あたり3個の電子注入で超伝導が発現することが明らかとなった。単純な系の有機超伝導の発見は材料開発において非常に有用であるが、国内外の他のグループでは安定的な合成は成功していないのが現状である。ベンゼン環を5つ横に並べたペンタセン(図1)と比べると、ピセン(図1)はバンドギャップが大きく(~3.2 eV)、安定した物質である。このワイドギャップ半導体としての特性は、最近キャリアドーピングの手法としても有効な有機電解効果トランジスタなどのデバイス応用にも利用されている。

以上のような背景をもとに、本研究では、高濃度電子注入で超伝導発現が期待される芳香族有機化合物と電界効果によるキャリア注入法を組み合わせ、両極性キャリア注入による半導体・金属・超伝導転移を実現することと、光電子分光や逆光電子分光などの実験手法を用いてキャリア注入下の電子状態を解明することを目的とした。

2. 研究の目的

有機化合物は外部環境に影響されやすく、真空下を始め大気や様々なガスの環境下において異なる電子物性の振る舞いを示すことが予想される。このような有機化合物の特性を利用して電解効果による両極性キャリア注入を実現し、半導体(絶縁体)・金属・超伝導転移の発現を目指す。またキャリア注入下の電子物性を光電子分光や逆光電子分光など電子状態を直接観測できる手法を用いて明らかにする。また、放射光を利用した発光分光などの実験手法を用いて電子状態を観測し、電圧印加下のキャリアの振る舞いを明らかにする。

3. 研究の方法

有機物試料を真空系で作製・評価できる試料作製・物性評価装置を立ち上げ in-situ 物性評価を実現する。試料作製槽では、'有機薄膜の蒸着' + '良質な酸化物薄膜が作製できるレーザーアブレーション法を用いた高誘電体絶縁性薄膜作製'を可能にする。真空中で作製した試料をそのまま輸送し物性測定を行えるように試料輸送機構を備える。真空を始め、大気、酸素、窒素など様々な環境で測定するための各種ガスの導入や、温度変化測定を可能にするためのヘリウムクライオ

スタットを備えた輸送特性測定装置を利用し、電解効果による有機物への高濃度・両極性キャリア注入を実現とその輸送特性を調べる。また外部研究施設の共同利用実験(東大物性研・SPring-8)などを利用し、光電子分光法などによる電子状態の直接観測を試みる。

4. 研究成果

(1) 本研究を実現するための装置開発および組立てを行った。本研究で新たに立ち上げた装置は「高真空プローバー&チャンバーステム」である。装置は試料導入槽・試料蒸着槽・プローバーの三部分から成り、それぞれ独立した真空槽となっている。試料ホルダーはトランスファーロードを用いて真空中を輸送することが可能になっており、有機デバイス試料作製からプローバーを用いた電界効果測定までを大気下に出すことなく行うことができる。また、酸素、アルゴンなど様々なガス雰囲気下での特性を見るためにガス導入機能も備えている。液体ヘリウムをフローすることにより室温から15 Kまでの低温領域までの測定ができ、超伝導特性の観測なども可能である。

(2) 光電子分光(PES)、逆光電子分光(IPES)の実験手法を用いて本研究で用いる有機物質(ベンゼン環が5つジグザグに連なったピセンおよび7つの[7]フェナセン)(図1)の電子状態を明らかにした。両実験手法は、物質中の電子のエネルギーレベルごとに電子状態密度を実験的に直接観測できる手法で、超高真空下で行われる。光電子分光は占有電子状態、逆光電子分光は非占有電子状態を観測することができる。分子軌道で考えればHOMOとLUMOに対応するエネルギーレベルを知ることができる。

大気中でのイオン化ポテンシャルエネルギーと光吸収測定から求めたHOMO-LUMOのエネルギーダイアグラムからは、有機物/Au界面における界面双極子の形成やバンドの曲がりなどを無視できるとする、つまり真空準位を一定と仮定すると、ピセンなどのHOMOレベルはAuのフェルミレベルに非常に近い。したがってこれらの物質はAu電極を用いた場合、ホールを電極から注入しやすい系となる。一方、超高真空下でAu上に薄膜を形成し、光電子分光と逆光電子分光で直接電子状態を測定すると、フェルミレベルがHOMO-LUMOギャップのほぼ真ん中に位置していることがわかった。つまり真空下においては有機物質本来の真性半導体的な電子状態であることが明らかとなった。これはAuと有機物との界面の電子のやりとりによって有機物のエネルギーレベルが変化する効果も含まれている。この結果はAuと有機界面の仕事関数の差を調べることができるケルビンプローブ法においても確認している。このようにAuのフェルミエネルギー

が LUMO レベルに近づいているということは、有機物質との間に多少のエネルギー障壁は存在するものの、電子注入を可能にするという本研究の足がかりとなる結果が得られた。

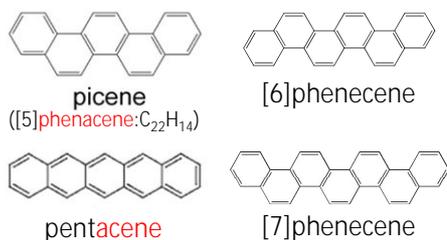


図 1 . ペンタセンとフェナセン分子の構造

(3) 本研究の電界効果キャリアドーピングによる物性制御の実験方法を確立するため、無機超伝導体である FeSe_{1-x}Te_x を使った伝導制御を試みた。FeSe_{1-x}Te_x (x = 0.9, 1.0) は超伝導が発現しない組成であり、金属的な伝導を示す。この単結晶の剥離片を使ってイオン液体キャパシタを使った電界効果トランジスタ (FET) 構造を作製した (図 2)。イオン液体を利用すると電気二重層の形成により大量キャリアを注入することが可能である。この結果、室温において、イオン液体に印加する電圧を変化させることによって伝導度を変調させることに成功した。正の電圧印加、つまり電子を蓄積することにより伝導度が減少するが、これは室温での主キャリアがホールであり、キャリア蓄積エリアでのホールの空乏化によって伝導度が低下したものと考えられる。この FeSe_{1-x}Te_x 系の物質における電界効果による伝導度の変調は本研究で初めて報告されたものである。この結果については論文 (Appl. Phys. Lett.) にて発表している。

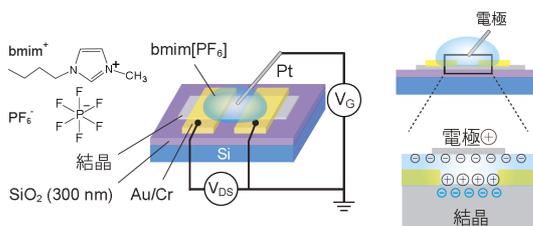


図 2 . イオン液体キャパシタを使った電界効果トランジスタ (FET) 構造

(4) 芳香族有機薄膜および単結晶へのキャリア注入を行いその伝導特性を明らかにするため、高真空ブローパー装置を用いて有機化合物を活性層に用いた FET 特性を調べた。有機薄膜・単結晶の材料としては、ピセンをはじめとして、[6]フェナセン、[7]フェナセンを用いた。これらの材料については有機物質の中でも比較的高移動度の FET 特性を示すことが知られている。本研究では、[6]フェナ

センの薄膜 FET (SiO₂/Si 基板) において、薄膜 FET での世界最高水準の移動度 (~8 cm²/V-s) に迫る 7.4 cm²/V-s の高移動度を達成した。これはホール蓄積側での動作 (p チャンネル動作) である。一方、電子蓄積による動作 (n チャンネル動作) も達成した。電子蓄積がされやすいように電極からのキャリアの伝導パスを有機物質の LUMO レベルに近くなるようにするために、電極材料を金よりも仕事関数の小さな金属材料に変えてデバイス試料を作製した。その結果、低電流値ながらも p と n チャンネルの両極動作を確認することができた (図 3)。この結果については論文 (Phys. Chem. Chem. Phys.) にて発表している。

その他に、ピセンの長軸の両端にアルキル鎖を修飾した分子や、さらにベンゼン環を一つ増やした [8]フェナセンといった新しい分子を使った FET を作製した。アルキル鎖修飾ピセンではさらに高移動度の FET 特性 (~20 cm²/V-s) が観測されることを確認した。このような高い移動度を示すことは、半導体である有機化合物を電界効果によって金属的な伝導へと変化させることができると期待される結果である。この結果については論文 (Scientific Reports) に掲載予定である。

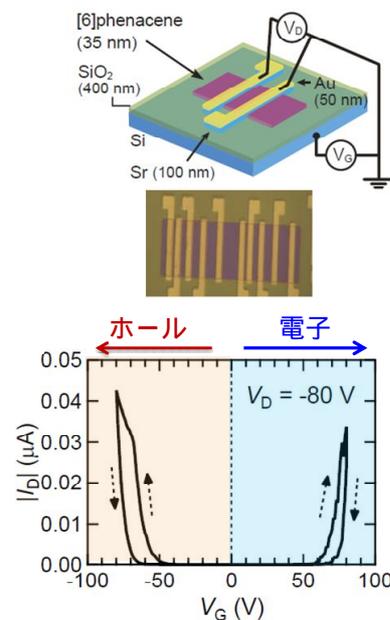


図 3 . [6]フェナセン FET の両極性動作

また、多数キャリアを蓄積できる電気二重層を利用したイオン液体キャパシタ FET を作製し、伝導制御を試みた。n チャンネル動作を確認したが、この研究においては、電子蓄積による金属的な伝導や超伝導の観測するためには実効的な蓄積キャリア数が足りず、さらなるキャリア蓄積量が必要であるとの結論を得た。

(5) 電圧印加下の有機薄膜の電子状態を観

測するために、バルク敏感な電子状態観測手法である軟 X 線発光分光の測定を行った。基板と薄膜の界面でのキャリア蓄積による電子状態の変化を観測するために、炭素 1s の内殻レベルからの発光を詳細に調べた。ゲート電圧の ON/OFF により違いが観測されるものと予想したが、シグナル強度が非常に微小であり明確な強度の違いとしては観測されなかった。しかし、分光測定に耐え、シグナル強度をより観測しやすい FET デバイス試料の作製を進めており、測定条件を改善することで将来的に電子状態による変化を観測できるものと考えている。

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 14 件)

'Transistor application of alkyl-substituted Picene', Hideki Okamoto, Shino Hamao, Hidenori Goto, Yusuke Sakai, Masanari Izumi, Shin Gohd, Yoshihiro Kubozono, and Ritsuko Eguchi, Sci. Rep., in press. 査読有

'Fabrication of high performance / highly functional field-effect transistor devices based on [6]phenacene thin films', Ritsuko Eguchi, Xuexia He, Shino Hamao, Hidenori Goto, Hideki Okamoto, Shin Gohda, Kaori Sato and Yoshihiro Kubozono, Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 20611 (2013). 査読有, DOI:10.1039/c3cp53598c

'Parity Effects in Few-Layer Graphene', Hidenori Goto, Eri Uesugi, Ritsuko Eguchi, and Yoshihiro Kubozono, Nano Lett. 13, 1126 (2013). 査読有, DOI:10.1021/nl402404z

'Phenanthro[1,2-b:8,7-b']dithiophene: A New Picene-type Molecule for Transistor Applications', Yasushi Nishihara, Megumi Kinoshita, Keita Hyodo, Yasuhiro Okuda, Ritsuko Eguchi, Hidenori Goto, Shino Hamao, Yasuhiro Takabayashi, and Yoshihiro Kubozono, RSC Advances 3, 19341 (2013). 査読有, DOI:10.1039/c3ra44050h

'Fabrication of single crystal field-effect transistors with phenacene-type molecules and their excellent transistor characteristics', Xuexia He, Ritsuko Eguchi, Hidenori

Goto, Eri Uesugi, Shino Hamao, Yasuhiro Takabayashi, and Yoshihiro Kubozono, Organic Electronics 14, 1673 (2013). 査読有, DOI:10.1016/j.orgel.2013.03.035

'Electric double-layer capacitance between an ionic liquid and few-layer graphene', Eri Uesugi, Hidenori Goto, Ritsuko Eguchi, Akihiko Fujiwara, and Yoshihiro Kubozono, Sci. Rep. 3, 1595 (2013). 査読有, DOI:10.1038/srep01595

'Electric-Double-Layer Transistors with Thin Crystals of FeSe_{1-x}Te_x (x = 0.9 and 1.0)', R. Eguchi, M. Senda, E. Uesugi, H. Goto, T. Kambe, T. Noji, Y. Koike, A. Fujiwara, and Y. Kubozono, Appl. Phys. Lett. 102, 103506 (2013). 査読有, DOI: 10.1063/1.4795626

'Edge-Dependent Transport Properties in Graphene', Hidenori Goto, Eri Uesugi, Ritsuko Eguchi, Akihiko Fujiwara, and Yoshihiro Kubozono, Nano Lett. 13, 1126 (2013). 査読有, DOI:10.1021/nl3044844

'Observation of zero resistivity in K-doped picene', K. Teranishi, X. He, Y. Sakai, M. Izumi, H. Goto, R. Eguchi, Y. Takabayashi, T. Kambe, and Y. Kubozono, Phys. Rev. B 87, 060505(R) (2013). HIGHLIGHTED ARTICLE, 査読有, DOI: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.060505

'Synthesis and physical properties of metal-doped picene solids', T. Kambe, X. He, Y. Takahashi, Y. Yamanari, K. Teranishi, H. Mitamura, S. Shibasaki, K. Tomita, R. Eguchi, H. Goto, Y. Takabayashi, T. Kato, A. Fujiwara, T. Kariyado, H. Aoki, and Y. Kubozono, Phys. Rev. B 86, 214507-1-9 (2012). 査読有, DOI: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.214507

'Characteristics of [6]phenacene thin film field-effect transistor', N. Komura, H. Goto, X. He, H. Mitamura, R. Eguchi, Y. Kaji, H. Okamoto, Y. Sugawara, S. Gohda, K. Sato, and Y. Kubozono, Appl. Phys. Lett. 101, 083301-1-4 (2012). 査読有, http://dx.doi.org/10.1063/1.4747201

'O₂-exposure and light-irradiation properties of picene thin film field-effect transistor: A new way toward O₂ gas sensor', Y. Sugawara, K. Ogawa, H. Goto, S. Oikawa, K. Akaike, N. Komura, R. Eguchi, Y. Kaji, S. Gohda, and Y. Kubozono, Sens. Actuators, B 171-172, 544-549 (2012). 査読有, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2012.05.030>

'Characteristics of single crystal field-effect transistors with a new type of aromatic hydrocarbon, picene', N. Kawai, R. Eguchi, H. Goto, K. Akaike, Y. Kaji, T. Kambe, A. Fujiwara, and Y. Kubozono, J. Phys. Chem. C 116, 7983-7988 (2012). 査読有, DOI: 10.1021/jp300052p

'Metal-intercalated aromatic hydrocarbons: a new class of carbon-based superconductors', Y. Kubozono, H. Mitamura, X. Lee, X. He, Y. Yamanari, Y. Takahashi, Y. Suzuki, Y. Kaji, R. Eguchi, K. Akaike, T. Kambe, H. Okamoto, A. Fujiwara, T. Kato, T. Kosugi, and H. Aoki, Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 16476-16493 (2011). 査読有, DOI: 10.1039/C1CP20961B

[学会発表](計6件)

Ritsuko Eguchi, 'High performance organic field-effect transistors based on [n]phenacene-type molecules', International Workshop on Interface Science for Novel Physical Properties and Electronics, 2013年12月9-11日, Okayama, Japan

Ritsuko Eguchi, 'Field-induced electrical transport properties of ultra-thin FeSe_{1-x}Te_x single crystals', The 6th International Workshop on ADVANCED MATERIALS SCIENCE AND NANOTECHNOLOGY, 2012年10月30日-11月02日, Vietnam

Ritsuko Eguchi, 'Superconductivity induced by mechanical cleavage of FeSe_{1-x}Te_x, and the first observation of field-induced electrical transport', International Symposium on Physics and Chemistry of Novel Superconductors and Related Materials (招待講演), 2012年10月1-3日, Okayama, Japan

江口律子, 'FeSe_{1-x}Te_x極薄単結晶デバイスの表面電子状態と伝導特性制御', 日本物理学会, 2012年9月18-21日, 横浜国立大学

Ritsuko Eguchi, 'Superconductivity of ultra-thin FeSe_{1-x}Te_x single crystals obtained by the scotch-tape method', 7th International Workshop on Nano-scale Spectroscopy and Nanotechnology (NSS7), 2012年7月2-6日, Zurich, Switzerland

Ritsuko Eguchi, 'High carrier density injection into picene single crystals using field effect transistors with high-k solid and ionic liquid gate dielectrics', International Conference on Organic Electronics (ICOE11), 2011年6月23日, Roma, Italy

6. 研究組織

(1) 研究代表者

江口 律子 (EGUCHI, Ritsuko)
岡山大学、自然科学研究科、助教
研究者番号: 50415098

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: