

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：63903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656022

研究課題名(和文) 動作環境における有機デバイス電子状態の「その場」観測

研究課題名(英文) In situ characterization of organic electronic devices under operation

研究代表者

山根 宏之 (YAMANE, Hiroyuki)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・助教

研究者番号：50402459

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：機能性物質やそのデバイスの物性が発現している「その場」におけるフェルミエネルギー近傍の電子状態の理解は基礎的にも応用的にも重要だが、一般的な光電子分光法などでは原理的に計測が困難である。この問題を解決するため、本研究では軟X線発光分光法(XES)を応用した研究を行う。XESは内殻励起の中和過程で放出される発光軟X線を計測するバルク敏感な手法なので、電極の存在や電場・磁場の影響を受けずに電子状態評価が可能である。この特徴を利用して、動作環境におけるトランジスタや太陽電池などの有機デバイスのフェルミエネルギー近傍の電子状態を「その場」観測できる方法論を確立する。

研究成果の概要(英文)：Understanding of electronic structure near the Fermi level of electronic devices under operation is important from the view point of both basic and applied sciences. However, it is quite difficult in the precise observation of the electronic structure under the device operation due to the presence of electrodes and applied electronic fields. In this research project, we have developed the operand electronic structure analysis system based on the soft X-ray emission spectroscopy.

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：有機エレクトロニクス 電子状態 軟X線発光分光

1. 研究開始当初の背景

最近のエネルギー・環境問題により、発光素子、トランジスタ、太陽電池、燃料電池、蓄電池などの様々なデバイスに関連した研究が基礎学分野から応用開発分野まで広く行われている。これらの中で注目を集めている研究主題の一つとして、デバイス動作下の諸物性の「その場」観測が挙げられる。この主題について、実デバイス試料に様々な表面科学的手法が適用されているが、その報告例は局所構造解析やキャリア移動の可視化に関する研究が大半である。ここで、物質の機能発現に重要なフェルミエネルギー近傍の電子状態を調べる上で、光電子分光法(PES)が一般的な手法として知られているが、物質から放出される電子を計測する表面敏感なPESでは、電極によって覆われた活性層、絶縁性材料、電場や磁場を印可した試料などへの適用は原理的に不可能である。このため、動作環境下の実デバイスに対してフェルミエネルギー近傍の電子状態を直接観測した例は無かった。この問題を解決するには、外場の影響を受けない光を計測して電子状態を観測する方法論を確立する必要がある。このような中、申請者らは、軟X線吸収分光の蛍光収量法(FY-XAS)を用い、ゲート電圧が印可された有機トランジスタの空準位電子構造を観測することに成功した。本申請はこの予備的知見を基に着想し、発光軟X線を計測することで動作環境下の実デバイスにおけるフェルミエネルギー近傍の電子状態を「その場」観察できる方法論を立案した。

2. 研究の目的

機能性物質やそのデバイスの多くは、電場・磁場などの外部摂動を受けることでその物質固有の物性が発現する。このような物性が発現している「その場」の電子状態は基礎的にも応用的にも重要な知見だが、一般的な光電子分光法などでは原理的に計測が不可能である。本研究では軟X線発光分光法(XES/図1)を応用した研究を行う。XESは内殻励起の中和過程で放出される発光軟X線を計測するバルク敏感な手法なので、電極の存在や電場・磁場の影響を受けずに電子状態評価が可能である。この特徴を利用して、動作環境における有機デバイスのフェルミエネルギー近傍の電子状態を「その場」観測できる方法論を確立する。

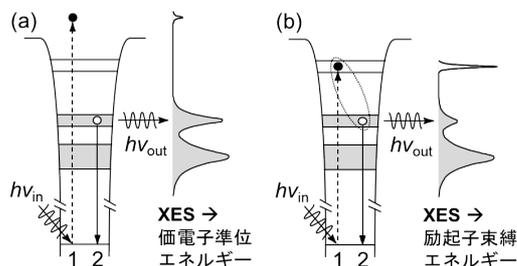


図1 XESの測定原理

3. 研究の方法

本研究は、分子科学研究所の極端紫外光研究施設(UVSOR)の高輝度軟X線ビームラインBL3Uに設置している軟X線発光分光(XES)装置の改良を行い、有機トランジスタや有機太陽電池などのデバイス動作環境における電子状態の「その場」観測ができるようにする(図2)。

多くの有機デバイスの物性は弱い分子間相互作用で支配されているため、デバイス動作による電子状態変化は極めて弱いと考えられる。本研究では、デバイス動作 on 状態と off 状態の XES スペクトルを同時計測し、その差分 XES スペクトルから微細な電子状態変化を追跡する。以上の研究を展開することによって、有機半導体の電子状態とデバイス特性の相関を統一的に理解し、実デバイス分野に斬新な指導原理を提供することを目標とする。

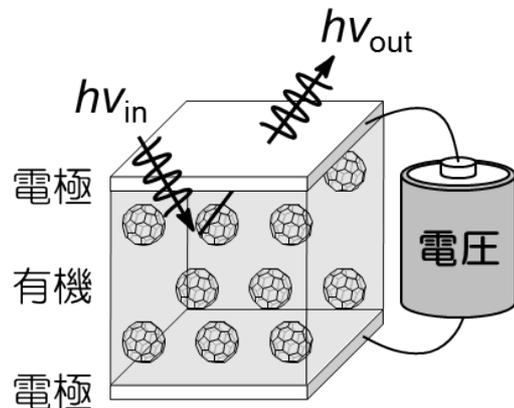


図2 有機トランジスタのデバイス動作環境における電子状態の「その場」観測

4. 研究成果

初年度である平成24年度は、有機デバイス動作環境下の電子状態計測が可能なXES測定システムを試作した。具体的には、有機トランジスタのような試料にゲート電圧を印加する測定システムを開発した。

これらの装置開発を行う一方で、有機超伝導が発見されたポタジウムドープピセンのフェルミ準位近傍の局所価電子状態をXES測定によって観測した。この結果から、ポタジウムドープピセンの超伝導発現機構には炭素とポタジウムの混成軌道が重要な役割を担っていることがわかった(図3,4)。

平成25年度は、前年度に引き続き、有機デバイス動作環境下の電子状態計測が可能なXES測定システムの改良を行った(図5)。分光器周りで生じた深刻な装置トラブルによって本申請課題の研究期間内に十分な実験データを取得することは出来なかったが、引き続き研究を進めていくことで、当初の目的を達成したいと考えている。

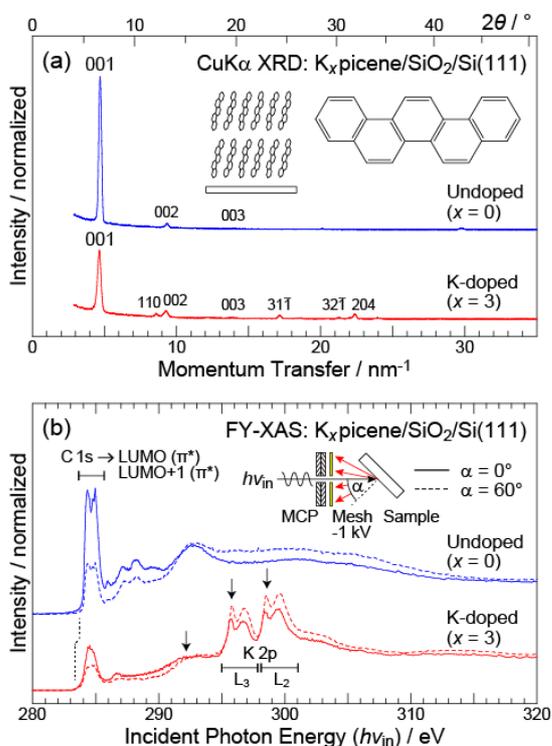


図3 ポタジウムをドーブしたピセンの (a) 結晶構造と (b) 内殻励起状態の変化

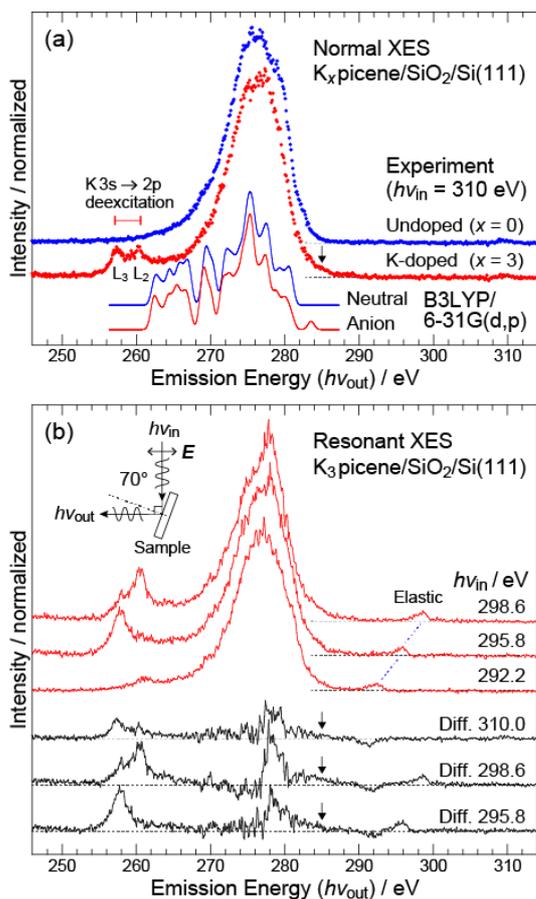


図4 ポタジウムをドーブしたピセンの (a) ノーマル発光と (b) 共鳴発光スペクトル：ポタジウム内殻電子の共鳴励起によってフェルミ準位付近の構造が強調されている。

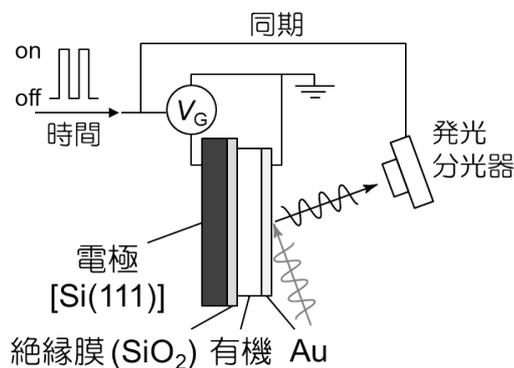


図5 有機トランジスタに対する XES 測定の様式図：ゲート電圧 V_G の on/off 信号と発光分光器を同期させることで差分スペクトルを得る。

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 4 件)

H. Yamane, N. Kosugi, and T. Hatsui, Transmission-grating spectrometer for highly efficient and high-resolution soft x-ray emission studies. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **188**, 155~160 (2013). [査読有]

S. B. Singh, L. T. Yang, Y. F. Wang, Y. C. Shao, C. W. Chiang, J. W. Chiou, K. T. Lin, S. C. Chen, B. Y. Wang, C. H. Chuang, D. C. Ling, W. F. Pong, M.-H. Tsai, H. M. Tsai, C. W. Pao, H. W. Shiu, C. H. Chen, H.-J. Lin, J. F. Lee, H. Yamane, and N. Kosugi, Correlation between p-type conductivity and electronic structure of Cr-deficient $\text{CuCr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0-0.1$). *Phys. Rev. B* **86**, 241103(R)-1~6 (2012). [査読有]

H. Yamane and N. Kosugi, Hybridized electronic states in potassium-doped picene probed by soft x-ray spectroscopies. *AIP Advances* **2**, 042114-1~6 (2012). [査読有]

J. W. Chiou, S. C. Ray, S. I. Peng, C. H. Chuang, B. Y. Wang, H. M. Tsai, C. W. Pao, H.-J. Ln, Y. C. Shao, Y. F. Wang, S. C. Chen, W. F. Pong, Y. C. Yeh, C. W. Chen, L.-C. Chen, K.-H. Chen, M.-H. Tsai, A. Kumar, A. Ganguly, P. Papakonstantinou, H. Yamane, N. Kosugi, T. Reigier, L. Liu, and T. K. Sham, Nitrogen-functionalized graphene nanoflakes (GNFs:N): Tunable photoluminescence and electronic structures. *J. Phys. Chem. C* **116**, 16251~16258 (2012). [査読有]

〔学会発表〕(計 0件)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山根宏之 (YAMANE, Hiroyuki)
分子科学研究所・光分子科学研究領域・
助教
研究者番号：50402459