

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24684023

研究課題名(和文)高濃度キャリア制御による有機半導体の機能発現：レーザーと熱電効果

研究課題名(英文)Development of functions of organic semiconductors by high-density carrier control

研究代表者

下谷 秀和 (Shimotani, Hidekazu)

東北大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60418613

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 21,100,000円

研究成果の概要(和文)：固体と電解液の界面に生じる電気二重層の強電場を利用した電気二重層トランジスタ構造を用いた高濃度キャリアドーピングにより、様々な物質の物性制御を行った。特に、カーボンナノチューブにおいては固体絶縁層を用いた電界効果トランジスタでは実現できなかった金属カーボンナノチューブの電気抵抗変化を実現した。同時に行った光吸収スペクトルにより、これは伝導に寄与するサブバンド数が変化するためであることが明らかになった。また、有機半導体トランジスタの金属・半導体界面、絶縁体・半導体界面を制御することにより、電子注入障壁の低減やトラップ準位の分布を変化させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Properties of several materials were controlled employing electrical-double-layer transistor, which utilizes strong electric field at interfaces between solid and electrolyte. In particular, a field-effect resistivity change in a resistance of metallic single-walled carbon nanotubes was realized. In situ optical absorption spectroscopic measurements revealed the resistance change is due to a change in a subband number. For organic semiconductors, reductions of electron injection barriers and changes in distributions of trapping levels were realized by controlling metal-semiconductor and insulator-semiconductor interfaces, respectively.

研究分野：固体物理

キーワード：有機半導体

1. 研究開始当初の背景

有機半導体をはじめとするカーボン系半導体材料は電界効果トランジスタ構造を用いたキャリア濃度制御により、様々な物性・機能を発現することに興味を持たれている。通常の電界効果トランジスタ構造では固体絶縁層を挟んでゲート電極から半導体に電場が印可されるが、申請者はこれまでに固体絶縁層の代わりに電解液を用いることで、固液界面に生じる電気二重層の強電場を利用する電気二重層トランジスタの開発を行った。これを利用することにより、様々な物質で従来よりも大きくキャリア濃度を変化させられることが期待された。

2. 研究の目的

電気二重層トランジスタの手法を単層カーボンナノチューブや有機半導体等に適用し、高濃度キャリアドーピングにより物性制御を試みた。また、電界効果トランジスタ中において有機半導体中に静電的に p-i-n 接合が形成されると、電子と正孔の再結合による発光が起こる有機発光電界効果トランジスタを電流励起レーザーへと発展させるべく新規有機半導体の研究を行った。

3. 研究の方法

(1) 金属と半導体に分離された単層カーボンナノチューブの薄膜を用いて、それぞれ電気二重層トランジスタを作製し、電気抵抗変化と光吸収スペクトルの同時測定を行った。
(2) 有機発光電界効果トランジスタの半導体材料として有望視されている 2,5-bis(4-biphenyl)bi thiophene のチオフェン環をフラン環に置換した誘導体を新規合成し、そのトランジスタ特性および発光特性を測定した。

4. 研究成果

(1) 従来の固体絶縁層を用いた電界効果トランジスタでは、金属単層カーボンナノチューブの電気抵抗を変化させることはできないが、電気二重層の強電場を利用して広範囲にキャリア濃度を変化させることにより、電気抵抗の大きな変化を誘起することができた。同時に測定した光吸収スペクトルでは、抵抗の変化とともに第1サブバンド間の遷移に相当する吸収帯 (M_{11}) のブリーチングが見られ、抵抗変化がサブバンドのフィリングによるものであることが分かった。これは、電気伝導度が伝導に寄与するサブバンドの数に比例する次元半導体特有の性質で、金属単層カーボンナノチューブで初めて実験的に確かめることができた。半導体単層カーボンナノチューブでも同様にサブバンドフィリングの変化による電気抵抗の階段状の変化が見られ、第2サブバンドまでのフィリングが確かめられた。

(2) 2,5-bis(4-biphenyl)bi thiophene のチオフェン環をフラン環に1個及び2個置換

すると、正孔の易動度が増加していくことが分かった。これは、それぞれのHOMO準位の変化とよく一致した。また、チオフェン環の1個をフラン環に置換した 2-([1,10-biphenyl]-4-yl)-5-(5-([1,10-biphenyl]-4-yl)thiophen-2-yl)furan の単結晶は従来物質に比べ高い発光効率を示した。X線構造解析の結果、2-([1,10-biphenyl]-4-yl)-5-(5-([1,10-biphenyl]-4-yl)thiophen-2-yl)furan は結晶中で直線的な構造と屈曲した構造の2種類の構造を取るため、H会合していても遷移双極子モーメントが打ち消し合わないためであることが分かった。

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16件)

- (1) "Systematic Study of the Electronic States in Electron-Doped Polyacenes", Quynh T. N. Phan, Satoshi Heguri, Yoichi Tanabe, Hidekazu Shimotani, Katsumi Tanigaki, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4033-4038 (2014), DOI: 10.1002/ejic.201402381, 査読有.
- (2) "Systematic studies on anharmonicity of rattling phonons in type-I clathrates by low-temperature heat capacity measurements", Jiazhen Wu, Jingtao Xu, Dwi Prananto, Hidekazu Shimotani, Yoichi Tanabe, Satoshi Heguri, Katsumi Tanigaki, *Phys. Rev. B* **89**, 214301-1-8 (2014), DOI: 10.1103/PhysRevB.89.214301, 査読有.
- (3) "Continuous Band-Filling Control and One-Dimensional Transport in Metallic and Semiconducting Carbon Nanotube Tangled Films", Hidekazu Shimotani, Satoshi Tsuda, Hongtao Yuan, Yohei Yomogida, Rieko Moriya, Taishi Takenobu, Kazuhiro Yanagi, Yoshihiro Iwasa, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 3305-3311(2014), DOI: 10.1002/adfm.201303566, 査読有.
- (4) "Field-Induced Superconductivity in Electric Double Layer Transistors", Kazunori Ueno, Hidekazu Shimotani, Hongtao Yuan, Jianting Ye, M. Kawasaki, Yoshihiro Iwasa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 032001-1-16 (2014), DOI: 10.7566/JPSJ.83.032001, 査読有.
- (5) "Electron and Hole Injection via Charge Transfer at the Topological Insulator $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ -Organic Molecule Interface", Yoichi Tanabe,

- Khuong Kim Huynh, Ryo Nouchi, Satoshi Heguri, Gang Mu, Jingtao Xu, Hidekazu Shimotani, Katsumi Tanigaki, *J. Phys. Chem. C* **118**, 3533-3538 (2014), DOI: 10.1021/jp409715s, 査読有.
- (6) "Tuning of the ground state in electron doped anthracene", Quynh T. N. Phan, Satoshi Heguri, Yoichi Tanabe, Hidekazu Shimotani, Takehito Nakano, Yasuo Nozue, Katsumi Tanigaki, *Dalton Trans.* **43**, 10040-10045 (2014), DOI: 10.1039/c4dt00071d, 査読有.
- (7) "High-Sensitivity Photodetectors Based on Multilayer GaTe Flakes", Fucui Liu, Hidekazu Shimotani, Hui Shang, Thangavel Kanagasekaran, Viktor Zolyomi, Neil Drummond, Vladimir I. Fal'ko, Katsumi Tanigaki, *ACS NANO* **8**, 752-760 (2014), DOI: 10.1021/nn4054039, 査読有.
- (8) "Ionic liquid gated electric-double-layer transistors based on Mg-doped InN epitaxial films", Z. Y. Chen, Hongtao Yuan, X. Q. Wang, N. Ma, Y. W. Zhang, Hidekazu Shimotani, Z. X. Qin, B. Shen, Yoshihiro Iwasa, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 253508-1-4 (2013), DOI: 10.1063/1.4852175, 査読有.
- (9) "Zeeman-type spin splitting controlled by an electric field", Hongtao Yuan, Mohammad Saeed Bahramy, Kazuhiro Morimoto, Sanfeng Wu, Kentaro Nomura, Bohm-Jung Yang, Hidekazu Shimotani, Ryuji Suzuki, Minglin Toh, Christian Kloc, Xiaodong Xu, Ryotaro Arita, Naoto Nagaosa, Yoshihiro Iwasa, *Nature Phys.* **9**, 563-569 (2013), DOI: 10.1038/NPHYS2691, 査読有.
- (10) "Low-Temperature Physical and Thermoelectric Properties of $\text{Ba}_8\text{Ni}_5\text{Ge}_{41}$ ", Jingtao Xu, Jiazhen Wu, Yoichi Tanabe, Satoshi Heguri, Gang Mu, Hidekazu Shimotani, Katsumi Tanigaki, *J. Electron. Mater.* **42**, 2025-2029 (2013), DOI: 10.1007/s11664-013-2509-z, 査読有.
- (11) "Tunable Surface Electron Spin Splitting with Electric Double-Layer Transistors Based on InN", Chunming Yi, Hongtao Yuan, Xinqiang Wang, Shitao Liu, Shan Zhang, Ning Tang, Fujun Xu, Zhuoyu Chen, Hidekazu Shimotani, Yoshihiro Iwasa, Yonghai Chen, Weikun Ge, Bo Shen, *Nano Lett.* **13**, 2024-2029 (2013), DOI: 10.1021/nl400153p, 査読有.
- (12) "Theoretical Analysis on the Optoelectronic Properties of Single Crystals of Thiophene-furan-phenylene Co-Oligomers: Efficient Photoluminescence due to Molecular Bending", Hiroyuki Tamura, Ikutaro Hamada, Hui Shang, Kazuaki Oniwa, Md. Akhtaruzzaman, Tienan Jin, Naoki Asao, Yoshinori Yamamoto, Thangavel Kanagasekaran, Hidekazu Shimotani, Susumu Ikeda, Katsumi Tanigaki, *J. Phys. Chem. C* **117**, 8072-8078 (2013), DOI: 10.1021/jp400646n, 査読有.
- (13) "Single crystal biphenyl end-capped furan-incorporated oligomers: influence of unusual packing structure on carrier mobility and luminescence", Kazuaki Oniwa, Thangavel Kanagasekaran, Tienan Jin, Md. Akhtaruzzaman, Yoshinori Yamamoto, Hiroyuki Tamura, Ikutaro Hamada, Hidekazu Shimotani, Naoki Asao, Susumu Ikeda, Katsumi Tanigaki, *J. Mater. Chem. C* **1**, 4163-4170 (2013), DOI: 10.1039/c3tc30220b, 査読有.
- (14) "Ambipolar Organic Single-Crystal Transistors Based on Ion Gels", Yohei Yomogida, Jiang Pu, Hidekazu Shimotani, Shimpei Ono, Shu Hotta, Yoshihiro Iwasa, Taishi Takenobu, *Adv. Mater.* **24**, 4392-4397 (2012), DOI: 10.1002/adma.201200655, 査読有.
- (15) "External electric field dependence of the structure of the electric double layer at an ionic liquid/Au interface", Ryosuke Yamamoto, Hazuki Morisaki, Osami Sakata, Hidekazu Shimotani, Hongtao Yuan, Yoshihiro Iwasa, Tsuyoshi Kimura, Yusuke Wakabayashi, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 053122-1-4 (2012), DOI: 10.1063/1.4742920, 査読有.
- (16) "Electric-field-induced superconductivity at 9.4 K in a layered transition metal disulphide MoS_2 ", Kouji Taniguchi, Akiyo Matsumoto, Hidekazu Shimotani, Hidenori Takagi, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 042603-1-3 (2012), DOI: 10.1063/1.4740268, 査読有.

[学会発表](計 5件)

- (1) "有機単結晶 FET の電子易動度の絶縁層

修飾膜依存性", 下谷秀和, 小林昌太, 及川翔, 谷垣勝己, 日本物理学会第 70 回年次大会, 早稲田大学(東京), 2015 年 3 月 21 日

- (2) "Control of Carrier Injection Barrier in Organic Thin-Film Transistors by Surface Modification of Dielectric Layer", Hidekazu Shimotani, Thangavel Kanagasekaran, Susumu Ikeda, Hui Shang, Ryotaro Kumashiro, Katsumi Tanigaki, 2014 MRS Fall Meeting, Boston (USA), 2014 年 12 月 1 日
- (3) "絶縁層表面修飾による有機薄膜トランジスタのキャリア注入障壁の変化", 下谷秀和, カナガセカラン サンガベル, 谷垣勝己, 日本物理学会第 69 回年次大会, 東海大学(平塚市), 2014 年 3 月 29 日
- (4) "Continuous carrier tuning in metallic and semiconducting SWNT Film", Hidekazu Shimotani, Japan-France Joint Seminar 2012, Physics and Control of Clustering Solids, 淡路夢舞台(淡路市), 2012 年 11 月 6 日
- (5) "One-dimensional Nature in Transport Property of SWNT Thin Film Electrochemical Transistor", Hidekazu Shimotani, Satoshi Tsuda, Yuan Hongtao, Yohei Yomogida, Rieko Moriya, Taishi Takenobu, Kazuhiro Yanagi, Yoshihiro Iwasa, 2012 MRS Spring Meeting, San Francisco (USA), 2012 年 4 月 11 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

下谷 秀和 (Hidekazu Shimotani)
東北大学・大学院理学研究科物理学専攻・
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: