

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26287080

研究課題名(和文) 電場による物性制御に対する界面構造物性

研究課題名(英文) Structural study on external voltage control of physical properties

研究代表者

若林 裕助 (Wakabayashi, Yusuke)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：40334205

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：物性の外部制御のメカニズムを理解するために、外部から電場を印加した際の表面付近での構造変化を非接触で測定する実験を、様々な物質群に対して行った。強磁性転移温度が大きく変わるコバルト超薄膜では、電場印加に伴う構造変化が無い事がわかった。一方で有機デバイスの接触抵抗を決める電極表面に形成した自己組織化単分子膜の構造は外部電場によって制御されることが実証できた。この研究の過程で情報科学に基づく新しい表面構造解析手法の開発にも成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to understand the process of external control of magnetic/transport properties of materials, we have performed non-contact measurements of interfacial structures of various functional materials. Cobalt ultrathin films, which vary their Curie temperature by applied electric voltage, shows no structural change caused by the voltage. In contrast, the self assembled monolayers on electrode changes their conformation. Such structural switching caused by the external voltage is used for the control of the work function of the electrode with respect to the HOMO level of the organic semiconductor to reduce the contact resistivity. In the course of this study, we have developed a new method of the surface structure analysis based on the informatics, which helps future studies a lot.

研究分野：物性物理

キーワード：分子性固体・有機導体 表面・界面 酸化物デバイス 放射光

### 1. 研究開始当初の背景

研究開始当初の段階で、物性物理分野で大きく進展している分野に外部電場によるキャリア注入があった。様々な物性はキャリア数によって制御されるが、従来キャリア数は自由に制御できるものではなく、化学的にドーピングを行なって制御するのが標準的な手法であった。それに対し、外場によるキャリア注入では連続的にキャリア数を制御でき、物性の細かな制御が可能となるのみならず、化学ドーピングで必然的に生じていた結晶の歪なども生じない、新しい物性制御法として注目されている。電界効果トランジスタ(FET)と同じ原理ではあるが、極度に強い電場を印加する技術が発達したこと、あるいはこれまで作られていなかった微細構造に対する電場印加が行われるようになったことなどで新たな進展を見せている。例えばコバルトの超薄膜に電場を印加することで、強磁性から常磁性に、あるいはその逆に、磁性を制御できることが報告された。これは極低消費電力の磁気記憶デバイス等につながる大きな発見であるが、その機構はおろか、超薄膜の構造すらはっきりわかっていない。こういった新現象の原理解明のため、電場印加が界面構造にどのような影響を及ぼすかを明らかにする事は急務であった。

### 2. 研究の目的

本研究では、電圧印加によって物性が制御される試料に対して電圧印加による構造変化の有無を調べ、変化があるのであれば、それがどのようなものであるかを明らかにすることを目的とする。測定対象は、上述したコバルト薄膜の他、有機デバイス材料である有機半導体、及び自己組織化単分子膜、酸化物デバイス材料であるペロブスカイト型酸化物超薄膜と、電場印加に用いられるイオン液体/固体界面である。本研究は測定手法に特色があり、次節で述べる測定手法の高い汎用性を反映して、測定対象は多岐にわたっている。

### 3. 研究の方法

電場印加に伴う物性や構造の変化は、表面や薄膜で生じる物が多い。その理由は、以下に列挙するように、ほとんどの場合、薄い範囲にしか電場が存在しないためである。(1) 金属的な伝導性を持つ物質では、電場は表面のごく薄い範囲にしか存在せず、すぐに遮蔽されてしまう。(2) 同じ電位差を両端にかけた絶縁体では、厚さと電場が反比例するため、薄膜にすることで大きな電場の効果を見る事ができるようになる。(3) 液体に電極を浸して電位差を与えると、電極表面に電気二重層が形成され、液体内部は等電位に保たれる。このような薄い領域の構造を、電場に影響を与えずに測定できるプローブは表面X線回折法である。この放射光を用いた測定法を利用する事で、非破壊・非接触で、表面や界面

付近、深さ方向の構造情報を得る事ができる。外部から電場を加えつつ、様々な試料に対して表面構造を観測した。

### 4. 研究成果

#### (1) 有機デバイス材料の表面構造緩和

有機デバイス材料となる有機半導体ルブレンとテトラセンについて、その表面構造を測定した。その結果、テトラセンで図1のような非常に大きな表面構造緩和(表面付近だけで生じる構造変化)を観測した。この変形は、表面第一層の分子のみ、結晶内部の分子と比べて15度程度回転していることに相当する。これは有機半導体における大きな構造緩和の初めての観測例である。

この構造緩和による電子系への影響を計算し、キャリア移動度が表面で減少する事を見出した。有機半導体デバイスでは表面緩和を考慮に入れた設計が求められる、あるいは表面緩和を積極的に利用したデバイス設計が可能かもしれない事を示す結果を得た。

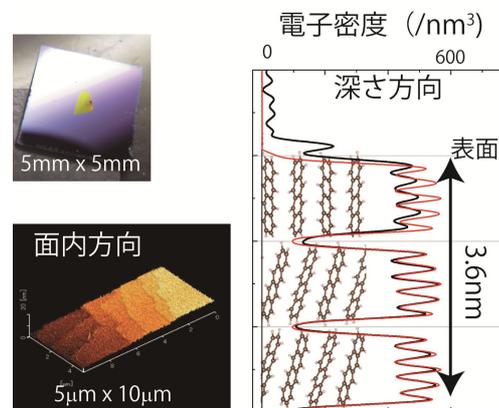


図1: テトラセンの表面構造 右図赤線は理想表面の電子密度, 黒線が実験結果から得た電子密度。(Morisaki et al. 2014)

#### (2) キュリー温度が外部電場印加によって大きく変化するコバルト超薄膜の構造: 電場依存性

コバルトの極薄膜に外部から電場を加えると、強磁性転移温度が100K以上も変化する事が知られている。この外場印加によってコバルトあるいは周辺の構造が変化していないかを確認するため、電場中でX線反射率測定を行い、その解析を行った。図2にX線反射率測定で得た電子密度分布を示す。電場印加による反射率信号強度の変化を測定した結果、コバルト層の厚さの変化は実験精度の範囲(2%以下)で観測されなかった。

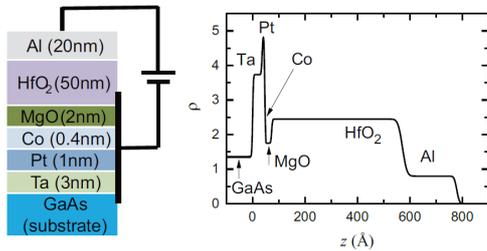


図 2: X 線反射率測定で得た Co 薄膜の電子密度分布(Wakabayashi et al. 2016)

### (3)イオン液体の電気二重層の極性反転過程

アニオンとカチオンのみから成る液体、イオン液体は、通常の溶媒と溶質から成る溶液と異なる物性を示す。化学反応の場としての活用他、電解液を置き換える形でのイオン液体の利用も広く行われている。この場合、電極電位の高低に応じて、電極表面にアニオンが接するか、カチオンが接するかが変わる。このような界面に形成される電気二重層は、イオン液体のデバイス活用に大きく影響する。もっとも直接的な応用はイオン液体による電気二重層キャパシタである。電気二重層に大きな電場がかかる事を活かし、大容量のコンデンサを作る事ができる。ここで形成される電気二重層は、X 線反射率測定で非接触測定が可能である。2012 年に本課題代表者はイオン液体電気二重層が印加電圧によって極性反転する様を測定した(Yamamoto 他, Appl. Phys. Lett. 2012.)。この X 線反射率測定を時間分解で行う事で、イオン液体電気二重層の形成過程を知る事ができる。その結果を図 3 に示した。縦軸は反射率プロファイルの変化率で、横軸は散乱ベクトルの長さを表す。0 秒から 2 秒の間は電極表面を+1.5V, 2 秒から 4 秒の間は-1.5V に設定した。2 秒間にわたってゆっくりと反射率が変化している。

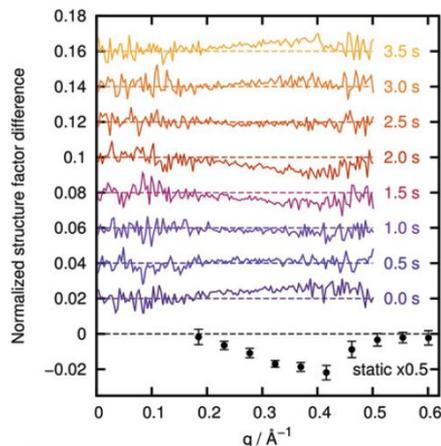


図 3: X 線反射率プロファイルの強度変化率 最初の 2 秒は+1.5V, 後の 2 秒は-1.5V の電極電位に設定した。(Voegeli et al. 2016)

時間発展を図 4 に示した。

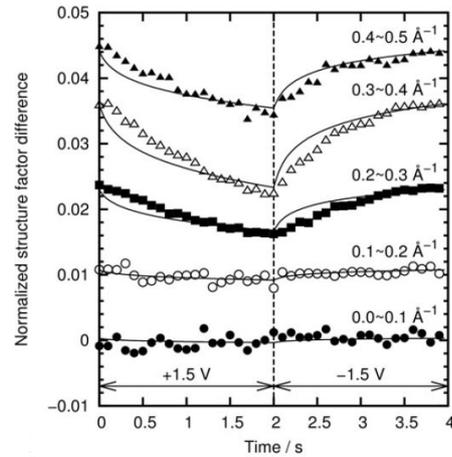


図 4:反射率信号強度の時間発展 (Voegeli et al. 2016)

電気特性としてイオン液体の電気二重層形成が遅い事は知られていたが、構造的にも確かにゆっくりとした時間発展が存在する事が確認できた。この遅い時間発展の起源は定かではなく、今後の研究課題となっている。

### (4)自己組織化単分子膜(SAM)に対する強電場効果

基板表面に作製した自己組織化単分子膜(SAM)は、有機半導体デバイスでは電極の仕事関数と有機半導体の HOMO/LUMO レベルを調整して接触抵抗を低減させるために大きな役割を果たしている。これは SAM の形成する電気二重層による効果で、通常は SAM を形成した後で仕事関数を調整する術はない。近年、野内らによって強い外部電場をかける事で SAM が作る電気二重層の強さを変えて、電極の仕事関数が調整できることが報告された(Nouchi 他, Appl. Phys. Lett. 2014)。本研究ではこの仕事関数が外部から調整できる SAM で生じているに違いない構造変化をとらえるべく、電場中の X 線反射率測定を行った。図 5 に測定の光学系模式図と、得られた反射率プロファイルの印加電圧による変化を示した。SAM への電場印加にはイオン液体の電気二重層を用いた。SAM なしの金/イオン液体界面からの反射率と、金/SAM/イオン液体界面からの反射率では明らかに振る舞いが異なる。これは電場による界面付近の構造の変わり方が異なることを示している。液体側の構造はこの二つの試料で変わらないと仮定すると、SAM 分子が電場印加によって 10 程度傾いていると結論した。

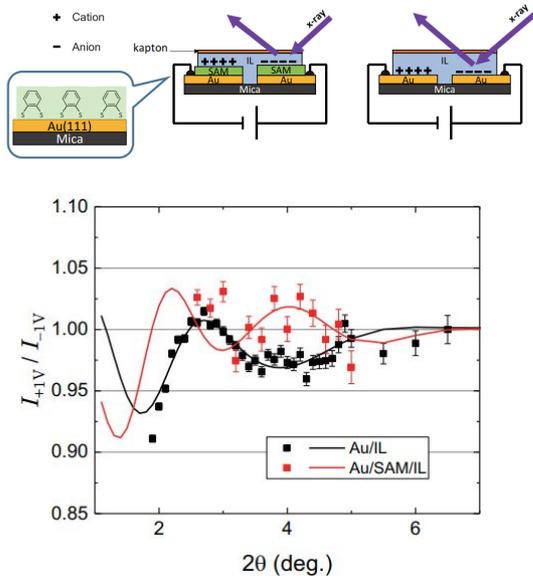


図 5: 金/イオン液体界面, および金/SAM/イオン液体界面からの X 線反射率外部電場依存性(Fujii et al. 2018)

#### (5) 金属酸化物の界面構造解析手法の開発

遷移金属酸化物は様々な物性を持ちつつ、類似の構造を示す物質群である。その界面ではバルクと異なる性質を持つ特殊な電子状態が発生し、さらに外部電場によってそこに入る電子数を制御できる。このような魅力のある研究対象であるが、界面の詳細な構造決定は簡単ではない。特に、電場印加で期待される微小な構造変化を検出するためには、得られた解析結果がどれだけの誤差を持つのかを正しく評価する事が要求される。そのため、本研究では情報科学的に正しい解析手法と、誤差の見積もりを行う手法開発を行った。モンテカルロ法を利用したベイズ推定により、図6のように統計学的に根拠のあるエラーバーを持つ解析結果を得る事ができた。測定精度は重元素で 0.02 程度である。

以上のように、様々な物質について構造への外部電場印加の効果を観測した。多くの場合、ある程度予想されていた通りの結果となったが、固液界面については予想そのものに定説が無く、このような実験的な測定が果たす役割が大きい。最後に示した新解析法は応用範囲も広いため、今後の固液界面の研究が大きく加速される成果である。

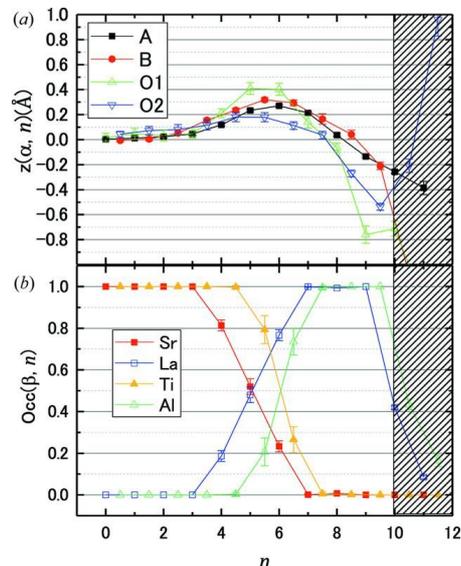


図 6 : ベイズ推定によって得た LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 界面構造の構造パラメタ (Anada et al. 2017)

#### 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 8 件)

H. Fujii, K. Sasaki, Y. Wakabayashi, H. Tajiri, K. Miwa, S. Ono, R. Nouchi, Structural Switching of Self-Assembled Monolayer by External Electric Field, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **16** 76-78 (2018).

Y. Wakabayashi, T. Shirasawa, W. Voegeli, and T. Takahashi, Observation of Structure of Surfaces and Interfaces by Synchrotron X-ray Diffraction: Atomic-Scale Imaging and Time-Resolved Measurements, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 061010-1-12 (2018).

M. Anada, Y. Nakanishi-Ohno, M. Okada, T. Kimura and Y. Wakabayashi, Bayesian inference of metal oxide ultrathin film structure based on crystal truncation rod measurements, *J. Appl. Cryst.* **50** 1611-1616 (2017).

Y. Wakabayashi, H. Fujii, T. Kimura, O. Sakata, H. Tajiri, T. Koyama, and D. Chiba, Confirmation of no structural and chemical changes in Curie temperature variable Co ultrathin films by electric field, *Z. Phys. Chem.* **230**, 569-575 (2016).

W. Voegeli, E. Arakawa, T. Matsushita, O. Sakata, and Y. Wakabayashi, Dynamical Response of the Electric Double Layer Structure of the DEME-TFSI Ionic Liquid to Potential Changes Observed by Time-Resolved X-ray Reflectivity, *Z. Phys. Chem.* **230**, 577-585 (2016).

H. Morisaki, T. Koretsune, C. Hotta, J. Takeya, T. Kimura and Y. Wakabayashi, Large surface relaxation in the organic semiconductor tetracene, *Nature Commun.* **5**, 5400 (2014).

〔学会発表〕(計 58 件)

(invited) Y. Wakabayashi, Surface structure analyses of organic device materials, XXV International Materials Research Congress, Mexico (2016).

(invited) Y. Wakabayashi, Surface structure analysis based on X-ray diffraction: solid-solid and solid-liquid interfaces, Symposium on Frontier Researches of Functional Oxide Devices and Materials, Kobe (2018).

〔図書〕(計 1 件)

若林裕助, 構造物性物理と X 線回折, 丸善出版(2017).

〔産業財産権〕

なし

〔その他〕

(1) 新聞報道

日刊工業新聞 2017 年 10 月 24 日 26 面  
“物質表面の原子配置解析 情報科学活用 阪大がソフト開発”  
日刊工業新聞 2014 年 11 月 21 日 25 面  
“有機半導体の表面構造 結晶内部と異なる”

(2) ホームページ等

[http://resou.osaka-u.ac.jp/ja/research/2017/20171023\\_1](http://resou.osaka-u.ac.jp/ja/research/2017/20171023_1)

[http://resou.osaka-u.ac.jp/ja/research/2014/20141107\\_1](http://resou.osaka-u.ac.jp/ja/research/2014/20141107_1)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

若林 裕助 (WAKABAYASHI, Yusuke)  
大阪大学大学院・基礎工学研究科・准教授  
研究者番号: 40334205

(2) 研究分担者

野内 亮 (NOUCHI, Ryo)  
大阪府立大学・工学研究科・准教授  
研究者番号: 70452406

(3) 研究分担者

千葉 大地 (CHIBA, Daichi)  
東京大学・工学(系)研究科・准教授  
研究者番号: 10505241