

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：16301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26800190

研究課題名(和文) 角度分解光電子分光による高配向導電性高分子薄膜のバンド構造の研究

研究課題名(英文) ARPES study of the band structure of highly-oriented conducting polymer thin films

研究代表者

八木 創 (YAGI, Hajime)

愛媛大学・理工学研究科・助教

研究者番号：90442532

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：代表的な導電性高分子であるポリチオフェン誘導体の高配向薄膜を摩擦転写法を用いて作製し、ホールドーピングによる電子状態の変化を光電子分光法により観測した。角度分解光電子スペクトルでバンド分散を観測することはできなかったが、ドーピングにより生じる準粒子ピークのエネルギーがドーピング量によって異なることが分かった。これはドーピング量によって準粒子の種類が変化していることを示唆している。

研究成果の概要(英文)：The change of the electronic structure of highly-oriented poly(3-hexylthiophene) thin films upon hole doping was investigated by photoelectron spectroscopy. Highly-oriented thin film samples were prepared by friction transfer method. Band dispersion along the main chain direction was not observed. The energy of the quasiparticle peak in the UPS of doped films changes upon doping, which suggests the change of the type of quasiparticles.

研究分野：物性物理学

キーワード：導電性高分子 光電子分光

1. 研究開始当初の背景

導電性高分子は軽量、柔軟、印刷可能といった様々な利点を持つことから、有用な光電子デバイス材料として研究されており、ポリチオフェンはその中でも最も良く研究されているものの一つである。しかしその伝導機構については不明な点も多く、キャリアの種類(キャリア濃度によって変化し、ポーラロン、バイポーラロン、ポーラロンペア、ダイマー、ダイマー等が考えられている)や、支配的な伝導経路(分子鎖内か? 分子鎖間か?)等について活発な議論が為されていた。

2. 研究の目的

本研究課題では、代表的な導電性高分子材料の一つである立体規則性ポリヘキシルチオフェン(RR-P3HT)を主要な研究対象とした。主な目的は以下の2つであった。(1) 角度分解光電子分光によって高分子鎖方向のバンド分散を測定し、キャリアの有効質量、分子鎖内伝導のバンド幅、分子鎖間のトランスファー積分の大きさを見積もることで、分子鎖内伝導と分子鎖間伝導がそれぞれどの程度電気伝導に寄与しているのかを明らかにする。(2) テトラフルオロテトラシアノキノジメタン(F4-TCNQ)を用いてドーピングを行い、キャリア濃度の違いによる電子状態の変化を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究課題では、加熱した基板に高分子のペレットを加圧しながら掃引する摩擦転写法によりRR-P3HT薄膜を作製した。この手法は掃引方向に主鎖の揃った高配向膜が得られることが報告されている。薄膜の配向性は偏光紫外可視吸収スペクトルにより評価した。光電子分光法は表面敏感な実験手法であるため、その測定には試料の清浄表面が必要である。そのため、得られた薄膜にスコッチテープを貼り、真空チャンバー内で剥離することで清浄表面を出し、角度分解光電子分光測定を行った。また、真空チャンバー内で試料表面にF4-TCNQを蒸着することでホールドープを行い、光電子スペクトルを測定した。ドープ量はC 1sとF 1sの内殻光電子スペクトルの強度比から見積もった。得られた結果を他の有機物にドーピングを行った場合と比較し、キャリアの種類について検討した。

4. 研究成果

基板温度 150、荷重 30 kgf/cm²、ペレット掃引速度 1m/min でITOガラス基板上に作製した摩擦転写膜の偏光紫外可視吸収スペクトルは、図1に示すように高い二色比を示した。波長 565 nm における二色比 D から $0=(D-1)/(D+2)$ により求めたオーダーパラメータ 0 は 0.5 であった。

ITO 基板上的 RR-P3HT は真空中でアニールすると結晶性が高くなり、紫外光電子スペクトル(UPS)の onset が変化する他、S 2p の X

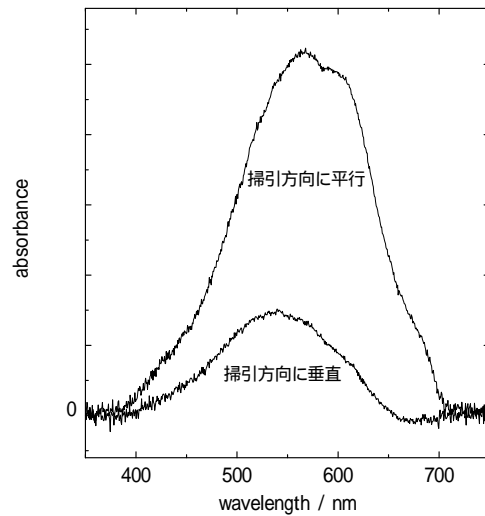


図1：摩擦転写膜の偏光紫外可視吸収スペクトル。

線光電子スペクトル(XPS)のピーク幅が広くなることが報告されている。摩擦転写により作製した薄膜の UPS の onset と S 2p の XPS は真空中でアニールされた薄膜と類似しており、高い結晶性を持つことを示唆していた。しかし、角度分解光電子スペクトルには期待したような明瞭なバンド分散は観測できなかった(図2に摩擦転写の掃引方向の角度分解光電子スペクトルを示す)。薄膜作製条件の最適化による配向性の向上と、剥離によって得られる表面の配向性の評価が今後の課題である。

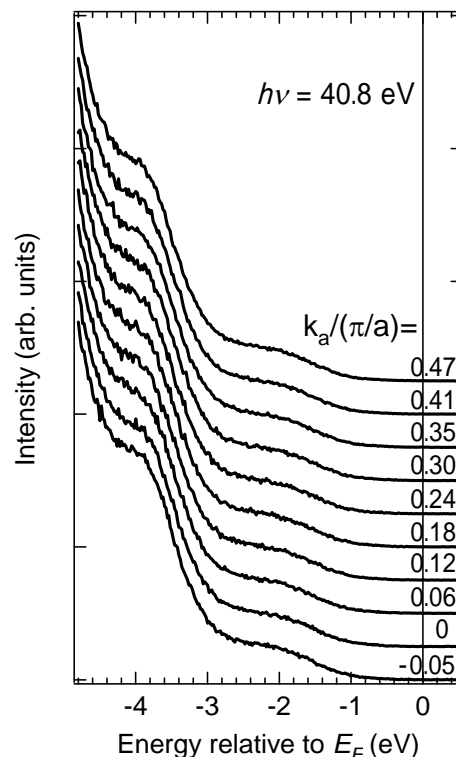


図2：RR-P3HT 配向膜の角度分解光電子スペクトル。

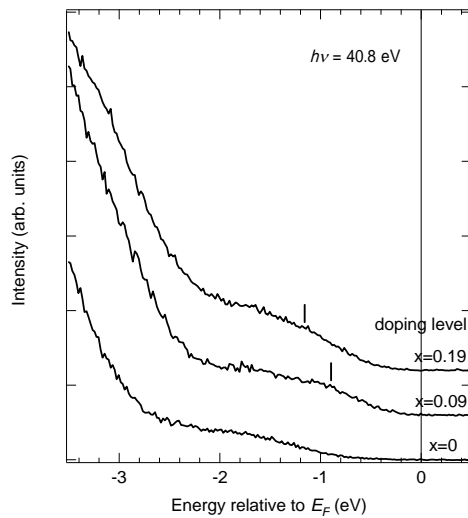


図3：ホールドーピングしたRR-P3HT薄膜の角度積分UPS。

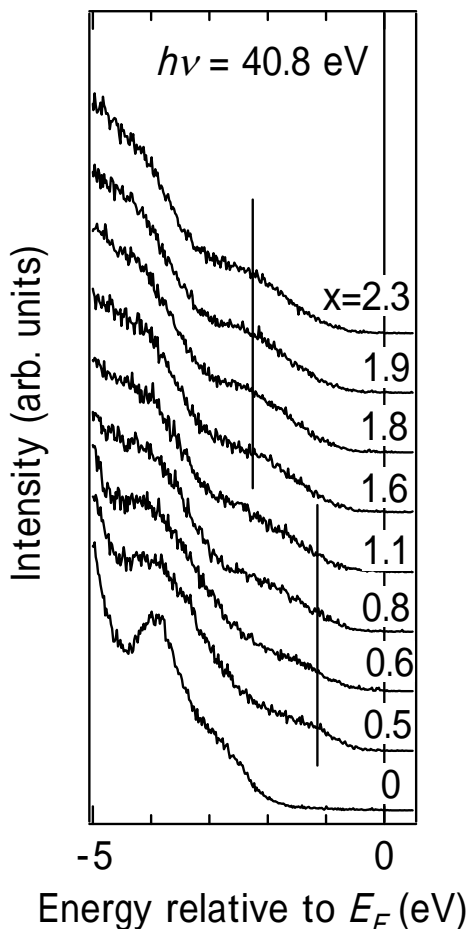


図4：電子ドーピングしたs-インダセン誘導体のUPS。図中の縦棒は準粒子のピーク位置を示す。

摩擦転写膜にF4-TCNQを蒸着してドーピングを行ったところ、キャリアの種類が変化していることを示唆する結果が得られた。図3はドーピング無しの試料と、F4-TCNQをそれぞれ9%、19%ドーピングした試料のフェルミ準位付近のUPSである。図中の縦棒は曲率の極小から求めたピーク位置で9%ドーピングでは-0.9 eVだったものが、19%ドーピングでは-1.2 eVと低エネルギーに変化している。

このようにドーピングにより生じる新たな構造のエネルギー位置が変化する現象は電子ドーピングの場合明瞭に観測されており、ピチオフェンなどで報告例がある。我々もアクセプタであるs-インダセン誘導体を用いた測定で同様の変化を観測しており(図4)これはドーピング量に応じてキャリアがポラロンからバイポラロンへと変化するためと考えられている。P3HTにおいても準粒子種の変化によってUPSのピーク位置が変化したと考えられる。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

1. 八木創、角度分解光電子分光による高配向性ポリチオフェン薄膜のバンド構造の研究、分子科学討論会、2015.9.18、東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区)
2. 田中省吾、八木創、宮崎隆文、遠藤靖孝、長谷川真士、真崎康博、日野照純、アルカリ金属ドーピングによるs-インダセン誘導体の電子状態変化、日本化学会中国四国支部大会、2014.11.9、山口大学吉田キャンパス(山口県山口市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1)研究代表者

八木 創 (YAGI HAJIME)

愛媛大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：90442532

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者
なし