

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月14日現在

機関番号：84502

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22540364

研究課題名（和文）ピセンのドーピング効果と電子物性

研究課題名（英文）Relation between Doping Effect and Electronic Properties of Picene

研究代表者

藤原 明比古 (FUJIWARA AKIHIKO)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・主席研究員

研究者番号：70272458

研究成果の概要（和文）：芳香族電子材料として注目されているピセンに対して、物理的・化学的ドーピングによる効果と電子物性の相関を明らかにした。物理的ドーピングでは、安定性、環境応答性、高ドーピングの実現に成功した。化学ドーピングでは、均質試料の合成、安定相の同定を行った。また、物性発現の根本的な起源となる結晶構造から、その機能起源に重要な構造的特徴を可視化する構造解析に成功し、クラスレート材料や有機硫黄分子の固体にも応用し、その有用性を実証した。

研究成果の概要（英文）：Relation between physical/chemical doping and electronic properties of picene has been investigated. By physical doping, we have succeeded in the high stability, environment sensitivity and heavily doping. By chemical doping, we have succeeded in synthesizing the homogeneous samples by solution process, and have clarified the stable doping level. In addition to the planned study, we have succeeded in developing the new structural analysis which clarifies the key structural characteristics for the novel physical properties of matters.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：分子性固体・有機導体

1. 研究開始当初の背景

多環芳香族炭化水素ピセンはペンタセンに似た分子構造を持ち、古くから存在する分子である。しかし、研究代表者らは、ピセンは有機薄膜電界効果トランジスタ（FET）では通常実現できない高い移動度（ $3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上）を示すことを明らかにした。更に、ピセンにアルカリ金属をドーピングすることで超伝

導が発現することも発見し、新しい有機導体として注目されている。これらの研究は、すべて研究代表者と連携研究者らの共同研究による成果であり、現在、世界中でその追試が行われている。

ピセンの物性の興味深い点は、FETでの伝導と化学ドーピングによる伝導の極性が異なる点である。通常の有機分子では、電子受

容性が高く化学的に電子ドーブで伝導性が向上する物質では、FETでもn型動作（電子伝導）が実現しやすい。一方、電子供与性が高い物質では、化学ドーピングにおいてもFETにおいてもホール伝導が観測される。しかし、ピセンでは、FETはホール伝導、超伝導はアルカリ金属ドーブによる電子伝導が実現されており、従来の有機導体や分子性結晶とは異なった振る舞いをする。

ピセンにおける電子およびホールのドーピング機構とそれらの伝導機構を明らかにし、最適な物質デザインを行うことで、より高いデバイス特性、より高い超伝導転移温度を実現することが急務であると考え、本研究を提案するにいたった。

2. 研究の目的

本研究では、高い伝導性や超伝導性が見出されたピセンにおいて、そのキャリア生成メカニズムを明らかにし、新規デバイス、転移温度の高い超伝導体を実現する。

3. 研究の方法

物理的ドーピングによる研究では、FETデバイスを作製し、デバイス作製方法、デバイス構造の最適化を行い、安定性向上、環境応答機能、他材料への展開を行う。

化学ドーピングによる研究では、試料作製方法の開発、分光法による物性評価、回折法による構造評価を行う。

4. 研究成果

3年間の本研究課題では、ピセンのドーピング効果と電子物性に関わる研究での直接的な研究進捗をただでなく、他の分子性固体、有機導体の構造、物性、構造物性の理解に有効な手法開発にも成功した。以下に、具体的な成果を示す。

- (1) これまで、ピセンFETは、その動作においてヒステリシスが非常に大きく、基礎物性評価としても応用としても性能に問題があった。今回、疎水性の高い基板を用いてFETを作製することで、ヒステリシスを大幅に抑制することに成功した。
- (2) 高い性能を示すピセンFETは1ppmというわずかな酸素に反応することを明らかにした。酸素のみを選択的、かつ、高効率で検出できる特性は、センサへの応用が可能なことを示している。酸素暴露によるデバイス電流の増加はデバイス界面付近のトラップの現象と理解してきたが、今回のデバイスにおいて、酸素を暴露したFETでは、高電圧側で電流の抑制効果も見られ、酸素暴露による電流増加の起源と逆の効果の観測もされた。バルクの特性と、界面の特性の特長が表

れたとして理解できる。

- (3) ベンゼン環がアームチェア型に5個連なったピセンのFETが酸素に敏感なのに対して、7個連なった[7]フェナセンは、酸素暴露に対してデバイス特性が安定であることを発見した。今後の安定的なデバイス、再現性の高い物性評価に向けた新しい材料とフェナセン系分子の安定性に関する知見が得られた。
- (4) 単結晶ピセンFETを作製し、高易動度デバイスの作製に成功した。これまで、単結晶ピセンFETは、電極からのキャリア注入障壁が高かったためである。今回、金電極とピセン単結晶の間にテトラシアノキノジメタン (TCNQ) を挿入することで、キャリア注入障壁の低減に成功した。
- (5) 電子物性のより大きな変調のためには、より効率的な制御が必要である。ゲート絶縁膜を固体誘電体からイオン液体にすることで、低電圧で高キャリア層の実現が可能である。今回、[7]フェナセン薄膜、ピセン単結晶を活性層とし、ゲート絶縁層として1-ブチル-3-メチル-1H-イミダゾール-3-イウム・ヘキサフルオロホスファート (bmim[PF₆]) を用いた定電圧駆動FETの作製に成功した。
- (6) ラマン散乱法による特定のモードの変化からピセン分子の電子数を定量的に評価することに成功した。非常に複雑な構造を持つピセン化合物において、物性を議論するうえで非常に重要な情報を得た。
- (7) ピセン化合物の超伝導体において、圧力印加によって、高伝導転移温度が上昇する相と低下する相があることを発見した。ピセン化合物で観測される超伝導体の発現機構を考慮するうえで、新しい知見を得た。
- (8) 均質試料の作製が困難なピセン化合物において、均質試料を作るのに有利な溶液法での試料作製に成功した。
- (9) 物性発現の根本的な起源となる結晶構造から、その機能起源に重要な構造的特徴を可視化する構造解析に成功し、クラスレート材料や有機硫黄分子の固体に応用し、その有用性を実証した。

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13件)

- ① K. Sugimoto, H. Uemachi, M. Maekawa A. Fujiwara: Air-Stable Cyclohexasulfur as Cocrystal, Cryst. Growth Des.、査

- 読有、13 卷 (2013) 433 - 436.
DOI:10.1021/cg301526f
- ② 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 Y. Kubozono: Synthesis and physical properties of metal-doped picene solids, *Phys. Rev. B*、査読有、86 卷(2012) 214507-1 - 214507-9. Editors' Suggestions
DOI:10.1103/PhysRevB.86.214507
- ③ A. Fujiwara, K. Sugimoto, C. H. Shih, H. Tanaka, J. Tang, Y. Tanabe, J. Xu, S. Heguri, K. Tanigaki, M. Takata: Quantitative relation between structure and thermal conductivity in type-I clathrates X8Ga16Ge30 (X = Sr, Ba) based on electrostatic-potential analysis, *Phys. Rev. 卷 B*、査読有、85 (2012) 144305-1 - 144305-6.
DOI:10.1103/PhysRevB.85.144305
- ④ N. Kawai, R. Eguchi, H. Goto, K. Akaike, Y. Kaji, T. Kambe, A. Fujiwara, Y. Kubozono: Characteristics of single crystal field-effect transistors with a new type of aromatic hydrocarbon, picene, *J. Phys. Chem. C*、査読有、116 卷(2012) 7983 - 7988.
DOI:10.1021/jp300052p
- ⑤ Y. Kaji, K. Ogawa, R. Eguchi, H. Goto, Y. Sugawara, T. Kambe, K. Akaike, S. Gohda, A. Fujiwara, Y. Kubozono: Characteristics of conjugated hydrocarbon based thin film transistor with ionic liquid gate dielectric, *Org. Electron.*、査読有、12 卷(2011) 2076 - 2083.
DOI:10.1016/j.orgel.2011.08.016
- ⑥ 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. Kosugig, H. Aoki: Metal-intercalated aromatic hydrocarbons: a new class of carbon-based superconductors, *Phys. Chem. Chem. Phys.*、査読有、13 卷(2011) 16476 - 16493 (PERSPECTIVE).
DOI:10.1039/C1CP20961B
- ⑦ 久保園芳博、神戸高志、岡本秀毅、藤原明比古: 芳香族有機分子による超伝導体の開発、*ファインケミカル* 40 卷 No. 2 (2011) pp. 5 - 13.
- ⑧ 久保園芳博、加地由美子、小川景子、菅原保幸、江口律子、赤池幸紀、神戸高志、藤原明比古: 有機分子性固体における電界効果キャリア注入と物性制御、*表面科学* 32 卷 No. 1 (2011) pp. 27 - 32.
- ⑨ 久保園芳博、神戸高志、岡本秀毅、藤原明比古: 芳香族分子ピセン結晶における超伝導の発見、*物理学会誌* 65 卷 No. 12 (2010) pp. 978 - 983.
- ⑩ 久保園芳博、岡本秀毅、神戸高志、藤原明比古: ピセン超伝導のメカニズム — その物性化学とエレクトロニクス応用、*化学* 65 卷 No. 9 (2010) pp. 52 - 57.
- ⑪ 久保園芳博、神戸高志、藤原明比古: ピセンの超伝導、*固体物理*、45 卷 No. 7 (2010) pp. 361 - 370.
- ⑫ Y. Sugawara, Y. Kaji, K. Ogawa, R. Eguchi, S. Oikawa, H. Gohda, A. Fujiwara, Y. Kubozono: Characteristics of field-effect transistors with 1D extended hydrocarbon, [7]phenacene, *Appl. Phys. Lett.*、査読有、98 卷(2011) 013303-1 - 013305-3.
DOI: 10.1063/1.3540648
- ⑬ X. Lee, Y. Sugawara, A. Ito, S. Oikawa, N. Kawasaki, Y. Kaji, R. Mitsuhashi, H. Okamoto, A. Fujiwara, K. Omote, T. Kambe, N. Ikeda, Y. Kubozono: Quantitative analysis of O₂ gas sensing characteristics of picene thin film field-effect transistors, *Org. Electron.*、査読有、11 卷(2010) 1394 - 1398.
DOI: 10.1016/j.orgel.2010.06.003
- [学会発表] (計 9 件)
- ① A. Fujiwara, K. Sugimoto, H. Tanaka, J. Tang, Y. Tanabe, J. Xu, S. Heguri, K. Tanigaki, M. Takata: Insight into Novel Thermoelectric Effect by Charge-Density and Electrostatic-Potential Analysis on Type I Clathrates, The 17th Sagamore Conference (Daini Meisui Tei, Hokkaido, Japan, July 16, 2012)
- ② 上町裕史、糸野哲哉、藤原明比古、杉本邦久: 有機硫黄ポリマー正極の電池反応機構解析、第 52 回電池討論会 (タワーホール船堀、2011 年 10 月 20 日)
- ③ 藤原明比古、杉本邦久、C.-H. Shih、田中宏志、J. Tang、田邊洋一、J. Xu、平郡諭、谷垣勝己、高田昌樹: クラスレートのラットリングと熱伝導の相関に対する静電ポテンシャル解析を用いた定量評価、日本物理学会 2011 年秋季大会 (富山大学、2011 年 9 月 22 日)
- ④ 久保園芳博、加地由美子、江口律子、藤原明比古: イオン液体を用いる電気二重層トランジスタと電気化学トランジスタ、日本物理学会 2011 年秋季大会 (富山大学、2011 年 9 月 22 日)

- ⑤ A. Fujiwara, K. Sugimoto, C. -H. Shih, H. Tanaka, J. Tang, Y. Tanabe, J. Xu, S. Heguri, K. Tanigaki, M. Takata: Insight into Novel Thermoelectric Effect by Charge-Density and Electrostatic-Potential Analysis on Type I Clathrates, International Conference on Materials for Advanced Technologies (Suntec Singapore, Singapore, June 28, 2011)
- ⑥ 江口律子、赤池幸紀、加地由美子、石田行章、小泉健二、辛埴、金井要、藤原明比古、神戸高志、久保園芳博:新規有機物質の正・逆光電子分光による電子状態の観測、日本物理学会 2010 年秋季大会 (大阪府立大学、2010 年 9 月 26 日)
- ⑦ 李雪松、蔦川弘貴、三田村洋希、高橋庸祐、神戸高志、藤原明比古、久保園芳博:アルカリ土類ドーピングピセンの構造と物性、日本物理学会 2010 年秋季大会 (大阪府立大学、2010 年 9 月 26 日)
- ⑧ 山成悠介、高橋庸祐、鈴木雄太、藤原明比古、久保園芳博、神戸高志:超伝導体 K3picene の圧力効果、日本物理学会 2010 年秋季大会 (大阪府立大学、2010 年 9 月 26 日)
- ⑨ 小川景子、加地由美子、江口律子、藤原明比古、久保園芳博:EDL キャパシタ有機芳香族薄膜・単結晶 FET の温度依存性、日本物理学会 2010 年秋季大会 (大阪府立大学、2010 年 9 月 24 日)

[その他]

ホームページ等

<http://www.spring8.or.jp/ja/memdata/05231>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤原 明比古 (FUJIWARA AKIHIKO)
公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・主席研究員
研究者番号: 70272458

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

久保園 芳博 (KUBOZONO YOSHIHIRO)
岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号: 80221935