

氏名(本籍地)	角直也
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第9784号
学位授与年月日	令和3年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理工学科学研究科
学位論文題目	

有機半導体のドーピングに関する微視的研究

主査	筑波大学教授	佐々木正洋	博士(工学)
副査	筑波大学教授	重川秀実	工学博士
副査	筑波大学教授	小林伸彦	博士(理学)
副査	筑波大学准教授	山田洋一	博士(工学)
副査	物質・材料研究機構	国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 副拠点長	若山裕 博士(工学)

論文の要旨

近年、有機半導体分子のエレクトロニクスへの応用が急速に進展しているが、従来の無機半導体と比較すると、その得られる電子輸送特性は未だ十分とはいえない。その中で、異種の分子又は原子を添加することにより電子状態、電子特性を変調させるドーピングが盛んに試みられている。しかし、無機半導体膜と場合と比較すると、添加する原子、分子の密度が相対的に極めて高いため、分子配置が大きく変化し、また、分子配置と物性の相関性の強いことにより、ドーピングによる電子状態の十分な制御が実現できない。そのため、ドーピングした有機半導体膜は不均一になるとともに、研究グループによって異なる結果が報告され、学術的にも応用面でも大きな問題になっている。またその結果、機構の詳細な理解は不十分なままである。本審査対象論文は、有機半導体分子膜に対するドーピングを微視的視点から包括的に検討し、その背景にある機構の理解を深めようとしたものである。

本論文では、有機半導体分子膜のドーピングにおいて特徴的な3種類のよく定義された系を対象としている。分子構造自体は変化させないまま分子内部に原子を挿入する「内包ドーピング」、ドーパント原子を化学結合により新たに付加する「外接ドーピング」、金属基体材料とその表面に吸着させたドーパント分子の間の電荷移動を利用した「表面ドーピング」の3つの異なるドーピング手法を取り上げ、その詳細を、特に走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy; STM)を用いた原子スケールでの微視的な計測を、密度汎関数法(DFT法)に基づく第一原理計算等の結果と比較するとともに、紫外線光電子分光(Ultraviolet Photoemission Spectroscopy; UPS)、X線光電子分光(X-ray Photoemission Spectroscopy; XPS)等による巨視的物性変化と対応させることにより、これらの関係を詳細に検討している。

まず、 C_{60} 分子内部への Li^+ イオンの「内包ドーピング」を議論している。 Li^+ の内包により、 C_{60} 分子の非

占有準位のエネルギーが低下していることを STM 計測と DFT 計算から明瞭に示した。このとき、特に、 Li^+ の位置に敏感な超原子分子軌道(Super-atom Molecular Orbital; SAMO)の空間分布の DFT 計算と比較することにより、 C_{60} 分子内部の Li^+ の位置を決定している。本研究により Li^+ の内包ドーピングによる SAMO のエネルギー安定化とその空間分布を実験的に確認することができたが、この知見は、空間的に大きく広がった SAMO が新たな電子輸送の手段として利用可能であることを意味し、新たな概念によるエレクトロニクス開拓に結びつくことが期待される。

次に、グラファイトナノリボン(Graphite Nano-ribbon; GNR)の側鎖への原子付加による「外接ドーピング」の結果について議論している。ここでは欠陥構造や縮合した構造のない、よく規定された CN 基添加によるカイラル GNR (CN-chGNR)を作製できたことから、これを研究対象としている。CN 基の外接ドーピングに伴い、GNR の伝導帯と価電子帯は高束縛エネルギー側へシフトし、そのバンドギャップが増大した。これは CN 基から電荷移動が生じたことが原因である。さらに、ここで側鎖導入した CN-chGNR に Fe 原子をさらに添加したところ、添加量が増加するにつれて、伝導帯のエネルギーが低下し、バンドギャップが減少した。これは Fe 原子から CN-chGNR 分子への電荷移動に由来すると考えられるが、その効果は Fe 原子を添加したエッジ付近に局在することを意味している。以上の結果は、GNR の外接ドーピングにおけるドーピング効果の局在性を示唆するものである。すなわち、ここで、電子状態が局在することは、GNR 全体の電子状態を変調するための重要な注意点である。

さらに、3つめの例として、フタロシアニン分子(Pc)による「表面ドーピング」の効果について調べた結果を議論している。ここでは、表面ドーピングが表面超伝導体の転移温度に与える影響に着目した。表面上に予め表面超伝導体 $\text{Si}-(\sqrt{7} \times \sqrt{3})\text{-In}$ を作成しておき、その表面上に Cu フタロシアニン(CuPc)分子を吸着させた。ここで、 CuPc が $\text{Si}-(\sqrt{7} \times \sqrt{3})\text{-In}$ から電子を引き寄せることで、 $\text{Si}-(\sqrt{7} \times \sqrt{3})\text{-In}$ の超伝導転移温度が 0.2 K 上昇したことを明らかにしている。一方で、 CuPc よりさらにアクセプタ性の強い F_{16}CuPc を吸着させた場合、予想に反して、 $\text{Si}-(\sqrt{7} \times \sqrt{3})\text{-In}$ の超伝導転移温度が上昇するのではなく、逆に 1.0 K 低下した。このとき、光電子分光や DFT 計算からは、両分子による $\text{Si}-(\sqrt{7} \times \sqrt{3})\text{-In}/\text{Pc}$ 界面へのホールの移動量は同程度であった。一方で、STM 計測から両分子の吸着形態はやや異なっており、 CuPc は平面的に吸着しているのに対し、 F_{16}CuPc では傾斜吸着の形態をとっていた。このことから吸着形態の違いにより、 F_{16}CuPc では分子側鎖のスピン磁気モーメントと基板のクーパー対の交換相互作用が生じているが、その結果として転移温度が減少に転じたものと解釈している。以上の結果は、表面超伝導体へのドーピングにおいて、表面物性が、分子の電子状態のみならず吸着形態にも強く影響を及ぼすことを示している。

本研究ではよく規定された均一な系を作製し、原子スケールでの構造計測と電子状態計測を行った。その結果、分子に電荷移動を伴う比較的強いドーピングが施された場合、非占有準位のエネルギーや軌道の空間分布が大きく変調された。また、有機半導体ではドーピングの効果が局在していることから、ドーパントの吸着位置や、わずかな吸着形態の違いが系の電子状態に重大な影響を与えることが明らかとなった。これらの研究成果はマクロレベルの計測では解明できないことが、ナノレベルで計測することで初めて明らかになったものであり、微視的計測の重要性を示している。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

本審査対象論文では、有機半導体分子膜において特徴的な、「内包ドーピング」、「外接ドーピング」、「表面ドーピング」を実施し、原子スケールでの微視的計測と巨視的電子状態計測に基づき、有機半導体分子へのドーピングを包括的に議論した。この中で、ドーピングにおいて電荷移動が重要な要素となっているが、加えて、局所的、幾何的影響も大きいことを明確に示し、有機半導体膜におけるドーピング機構解明のための道筋を示した。電子輸送において重要なキャリア密度の変化、分光計測における誤差の扱いについて、議論の不十分な点もあるものの、極めて大きな学術的意義、応用上の価値を持つことは明らかである。

〔最終試験結果〕

令和 3年 2月22日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。
