

氏名	矢野 雅大
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第 7663 号
学位授与年月日	平成 28 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	数理物質科学研究科
学位論文題目	

単分子層を用いた芳香族分子へのアルカリ金属ドーピングに関する研究

主査	筑波大学教授	博士(工学)	佐々木正洋
副査	筑波大学教授	博士(工学)	藤田 淳一
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	小林 伸彦
副査	日本原子力研究開発機構 研究主席	博士(理学)	朝岡 秀人

論 文 の 要 旨

有機材料への異種物質ドーピングは次世代の有機エレクトロニクスにおけるキーテクノロジーの一つとして注目されている。特にアルカリ金属をドーピングした場合は顕著な物性変化が現れる。しかし、構造や電子状態変化についての知見の不足から有機半導体へのドーピングの理解は遅れている。この原因は、通常研究対象となっている多分子層試料では、その構造が層内で不均一なためであると考えられる。

本研究では、芳香族分子とアルカリ金属の反応を計測するためのモデル系として、不活性な結晶表面上に作製した coronene と picene の単分子層に各種アルカリ金属を添加した系を採用した。この系の微視的な構造と電子状態を走査型トンネル顕微鏡(STM)、低エネルギー電子線回折(LEED)、X線吸収分光法(XAS)、光電子分光法を用いて計測した。

研究の初期段階として不活性な基板の上に coronene と picene の単分子層を作製し、基板の影響を検討した。この結果、Au(111)、HOPG 上によく規定された構造の単分子層の作製に成功し、分子-基板間相互作用が弱いことから、ドーピングの効果を計測する出発物質として適していると判断した。

coronene 単分子層に各種アルカリ金属を添加すると分子が再配列し、よく規定された構造のドーピング相を形成した。このとき形成される構造は添加する原子種に依存し、Li では π スタック状の分子配列構造、K と Cs では T 字型の分子配列構造、Na ではこれら両方の構造をとる。また、これらの構造形成には基板の影響は現れず、分子とアルカリ金属が直接に近い状態で反応していると考えられる。picene 単分子層に K を添加するとクラスターを形成し、クラスターの単位では coronene の場合と類似した T 字型の配列が現れた。これら構造形成でのアルカリ金属の添加量はいずれも一分子あたり 3 原子であり、coronene や

picene を含む数種の芳香族分子が超伝導を発現するアルカリ金属添加量と等しい。したがって、芳香族分子一般に共通してアルカリ金属を添加した場合の構造形成機構が存在すると推測される。さらに、一部の芳香族分子はアルカリ土類金属を一分子あたり1.5原子添加することでも超伝導を発現することが知られ、構造形成と電荷移動量に関連性があることが予想される。

電子状態計測により、アルカリ金属から芳香族分子へ電荷が移動していることが明らかになった。ただし、この電荷移動量は小さく、電荷移動錯体のように静電引力によって芳香族分子とアルカリ金属の秩序的な構造の混合相を形成することはできない。したがって、アルカリ金属を添加したことによる単分子層の構造再構成には分子-アルカリ金属間の静電引力の他に分子同士やアルカリ金属同士の静電反発、 π - π 相互作用、CH/ π 相互作用等が複合的に関与していると考えられる。この電荷移動量は添加するアルカリ金属の電気陰性度が小さくなるとともに増大することが観測された。電荷移動量の差異は以上に挙げた再構成に関与する力の均衡に変化を与える。したがって、電荷移動量がアルカリ金属ドーパ相の構造に大きく影響していると予想される。

また、両者の分子でもKを添加することでFermi準位直下に新たな状態が現れ、Fermi準位にも状態がかかることが明らかになった。Kドーパによる各軌道のエネルギーシフトを総合的に考察することで、Fermi準位に現れた状態は電荷移動によって一部が占有された最低非占有軌道(LUMO)や LUMO+1 であることが推測された。この推測はバルクについての第一原理計算による電子状態変化の予測と一致する。これはバルクについての予測が単分子層の系に再現されたことを意味し、単分子層を出発物質とした実験系が芳香族分子へのドーピングについてのモデルとして有効であることが示された。

審 査 の 要 旨

[批評]

半導体有機分子膜へのアルカリ金属ドーピングは、半導体有機分子膜の物性を大きく変調させ、高性能デバイス実現のために注目されている技術であるが、その機構はほとんど理解できていない。それは、分子間の相互作用が弱く、ドーピング濃度が極めて高いため、多様な構造が出現し、その構造毎に、その電子状態が大きく異なるため、良く規定された系での系統的な計測ができないことが大きな理由であった。本研究では、単結晶金属基板表面上に形成されたコロネンおよびピセンの単分子層に注目した。ここで、単分子層に注目した点が本研究の極めてユニークなところであり、これによって有機分子に対するアルカリ金属の効果が明確に観測することが可能になった。

ここで、有機分子分子との相互作用の小さい基板材料を選択することで、基板表面に依らない、良く規定された単分子層が得られ、これをモデル系として、各種アルカリ金属ドーパによる構造変化、および電子状態変化を、走査トンネル顕微鏡、低速電子線回折、X線・紫外線光電子分光、X線吸収分光を用いて計測し、微視的視点および巨視的視点の両面から系統的に検討した。その結果、有機分子の配置、アルカリ金属・分子間、および基板表面・分子間の相互作用、電荷移動量、さらには、フェルミ準位での状態密度において、系統的な変化が生じることが明らかになった。特に、1個の分子に対して3個のアルカリ金属原子がドーパされた場合に、特徴的な構造が観測されたが、これは、第一原理計算により予測されているバルクでの安定構造に類似しており、バルクでの特徴が、単分子層内に再現されたことになる。

すなわち、ここで選択した系が、バルクでの物性変化を理解するためのモデル系として適切であったといえる。これは、研究開始当初では、必ずしも予想したものでは無いが、得られた結果の普遍性を示すものであり、多様な系に対しての広範な波及効果を示すこととなった。このときのドーピング量は、有機半導体分子で超伝導が発現する条件とも一致しており、超伝導発現機構解明へ繋がりうる。

ただし、本研究の範囲では、ドーピングされたアルカリ金属の直接計測が実現できていないため、アルカリ金属の位置や、ここで現れた構造の生じる起源を特定することができなかった。今後は、高精度X線回折技術、巨大な系での計算機シミュレーション等の結果を加えることにより、その起源解明が可能になることが予想される。

〔最終試験結果〕

平成28年2月16日、数理物質科学研究科学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。