

研究課題名  
有機高分子 PEDOT/PSS の作製とそのキャリア輸送特性の評価

研究代表者名  
理化学研究所・基幹研究所・山下将嗣

研究分担者名  
東北大学・金属材料研究所・佐々木孝彦

1. はじめに

有機導電性高分子 PEDOT/PSS (poly 3,4-ethylenedioxythiophen/poly 4-styrenesulfonate) は、高い導電性と耐熱性・耐光性を有していることから、レアメタルを用いる ITO 代替の透明電極材料として期待されており、活発に研究開発が進められている。PEDOT/PSS のキャリア輸送特性は最適化された条件ではキャリア輸送を担う PEDOT 鎖が結晶化して PSS 鎖中に分散することによって金属的伝導特性が実現すると考えられている。一方で、4 端子抵抗測定やホール測定によるキャリア濃度・移動度測定は十分な精度で行われておらず、そのキャリア輸送特性は十分に理解できていない。本研究では、スピコーティング法による薄膜作製条件を最適化し、4 端子抵抗測定、及び、ホール測定、THz-IR 分光法によるキャリアダイナミクスの評価を行った。

2. 研究経過

異なる合成条件で作製された 2 種類の PEDOT:PSS 水溶液(PAG グレード, PH1000 グレード)を用いて、水晶基板上にスピコート方で製膜した試料を THz-IR 分光により評価した。また、PH1000 を用いたキャスト膜にエチレングリコール (EG)添加及び成膜後処理効果を行い高導電性膜作製を行った。作製した高導電性キャスト膜のホール測定を行い、キャリア輸送特性の評価を試みた。

3. 研究成果

THz-IR 分光測定により、IR 帯反射率には明瞭なプラズマ反射測定が観測され、THz 帯伝導度スペクトルには局在化されたキャリア輸送特性が観測された。EG 添加により THz 帯伝導度スペクトルが増大する一方で、プラズマ反射スペクトルには変化がないこと、XRD 測定により結晶サイズの増大が観測されたことから、高次構造の改善が高導電性化に寄与していることが明らかになった。また、合成方法の異なる 2 種類のグレードの PEDOT:PSS 薄膜の比較では、IR 反射率に明瞭な差が観測された。IR 帯のスペクトルは PEDOT 分子鎖あるいは PEDOT 結晶内のキャリア輸送特性を反映していると考えられ、合成法の違いが局所的なキャリア輸送特性に影響していることが示唆された。ホール測定は  $10^{22}/\text{cm}^3$  と金属と同程度の非常に高いキャリア濃度を示唆しているが、導電性高分子としては高すぎる値を示しているため、今後さらなる研究が必要である。

4. まとめ

本研究では、THz-IR 分光法及びホール測定によって、作製条件の異なる PEDOT:PSS 膜のキャリア輸送特性の評価を行い、作製条件の影響を評価した。THz-IR 分光法の結果から、PEDOT 分子鎖の合成方法により分子鎖内・あるいは結晶内の、EG 添加により高次構造が改善し結晶間のキャリア輸送特性が改善することが示唆された。したがって、PEDOT:PSS の高導電性実現には PEDOT 分子の合成方法及び高次構造制御法の最適化が重要であると考えられる。

研究課題名  
半導体ナノ構造の物性と構造変換の透過型電子顕微鏡その場評価

研究代表者名  
大阪大学・大学院理学研究科・河野日出夫

研究分担者名  
大阪大学・大学院理学研究科・小峯 拓也

### 1. はじめに

平均的な物理量ではなく、個々のナノ構造においてどのような物性が出現するのか、またどのような現象が起こりえるのか、そしてそれらはその構造とどう関連するのかという問題は、近年ますます重要視されている。しかし、対象物が極微である為に、こうした問題に取り組みそして解明していくことは、非常に困難である。東北大学金属材料研究所には、透過型電子顕微鏡内において観察対象の電気的及び光学的特性を評価する為の設備がある。本研究課題は、この装置を有効に活用し、私達が作製する各種ナノ構造の構造と性質の関係を、その個々において明らかにしていくことを目指している。これまでの共同研究の成果として、各種半導体ナノワイヤを電子顕微鏡観察下において通電加熱することにより、これらを炭素のナノチューブに変換できることを見出してきた。この研究成果を発展させ、さらなるナノワイヤジュール加熱に関連する新しい現象を見出すのが本研究の目標である。

### 2. 研究経過

期間前半では、一次元半導体ナノ構造であるシリコンナノチェーン表面の炭素コーティング制御を行い、作成した試料の電顕内ジュール加熱を行うなど、これまでの研究を継続して行った。また、これまでは、モリブデン基板上にナノワイヤを生成していたが、この方法では生成したナノワイヤの根元の部分の透過型電子顕微鏡観察が困難であった。そこで期間後半においては、ナノワイヤ根元の観察を可能にすべく、シリコン薄膜上にナノワイヤを生成することを検討し、金属材料研究所の設備を使用して薄膜基板の作製にとりかかった。加えて、これまでの研究ではシリコンナノチェーンおよびシリコンカーバイドナノワイヤのジュール加熱を行ってきたが、これら以外のナノワイヤのジュール加熱を試みるべく、テンプレート用の新しいナノワイヤの生成に挑戦した。

### 3. 研究成果

期間前半のジュール加熱実験においては、これまでの実験を再確認する結果が得られた。新しい現象の発見を期待していたが、期間内にこれを達成することは残念ながらできなかった。また、期間後半の薄膜基板を利用したナノワイヤ生成に関しては、試料作製手順の検討を行ない、現在、試料作製の途中段階にある。平成 24 年度もこれを引き続き行いたい。また、新しいタイプのテンプレートナノワイヤ作製に関しては、グラファイトナリボンの生成に成功している。

### 4. まとめ

平成 23 年度は、今後の研究につながるような模索的な実験をいくつか行った。これらは、現在も継続中である。特筆する成果としては、グラファイトナリボンの生成に成功した。平成 24 年度は、このナリボンの電顕内ジュール加熱を予定している。新しい現象の発見につながることを期待している。

## 研究課題名 強相関電子系の電場下赤外分光

研究代表者名  
名古屋大学・理学研究科・寺崎一郎

研究分担者名  
名古屋大学・理学研究科・岡崎竜二

### 1. はじめに

多くの強相関電子系は圧力、磁場、温度などの外部パラメタのわずかな変化で敏感に金属絶縁体転移を示す。最近、我々は強相関電子系の一種である電荷秩序絶縁体が電場の下で金属化する現象を見出し、電場をパラメタとした強相関電子物性を探索している。本研究は、直流電場下での電子状態の変化を赤外分光を通じて明らかにするものである。

電場は他の制御変数と異なり典型的な非平衡量である。それゆえ強相関電子系の電場応答の研究は、強相関電子の物理だけでなく、非平衡定常状態の熱統計力学の進展にも大きく貢献する。この分野は、理論が先行し、典型的で具体的な物質がないことが進展を妨げていると感じる。本研究を通じて物理学そのもの進展に貢献することを目指したい。また電場による巨大応答はそのまま機能性素子への応用が開かれており、まったく新しいタイプの機能性材料、機能性素子への工学的発展も視野に入れる。

### 2. 研究経過

2011年度は震災の影響もあり、緊密な共同研究は後期が中心であった。前期は、無機モット絶縁体である $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ の金属絶縁体転移の電場制御について名古屋大学で調べ、さらにその電場下赤外分光を行った。その結果、反射スペクトルの光学フォノンの温度変化に注目すれば、試料温度を制御できることを見出した。図1は光学フォノンのピークとディップの比の温度依存性である。比は温度とともにほぼ線形に減少していることがわかる。これを利用すれば、試料に電流が印加されていても、自己発熱による温度を正確に見積もることができる。さらに、Spring-8のBL43IRを用いて赤外顕微マッピングを行い、金属絶縁体転移に伴うスペクトルの空間依存性を調べた。

後期には、有機導体 $\beta\text{-(meso-DMBEDT-TTF)}_2\text{PF}_6$ の電荷秩序に伴う光学スペクトルの変化の測定に進み、前期に培った光学測定の実験を応用し、金属絶縁体転移に伴うスペクトルの変化を見出した。この系は転移温度75 Kの上に電荷秩序の短距離秩序が報告されており、その揺らぎともなう非線形伝導と準安定状態が報告されている(Niizeki et al. J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 073710)。我々はBL43IRでの測定で、この系の75 K以下でスペクトルの特徴的な不均一を見出した。そこで我々は、佐々木研の顕微分光装置を用いて、偏光依存性・温度依存性を含む詳細なスペクトルを計測した。

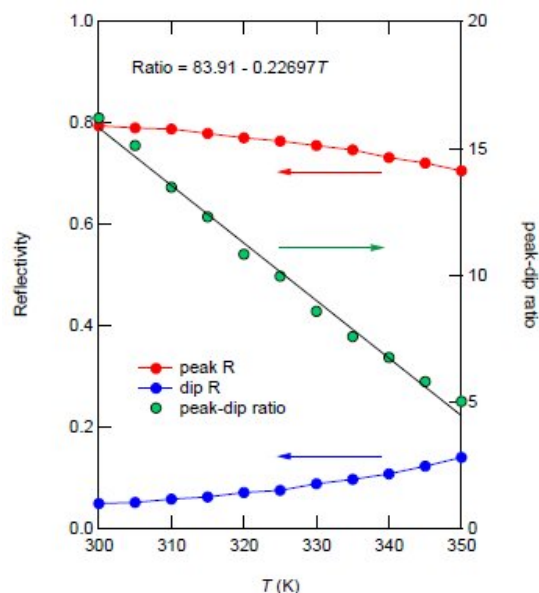


図 1

### 3. 研究成果

佐々木研究室で測定した赤外反射スペクトルと名古屋大学で測定した可視領域の反射スペクトルを用いて、クラマース・クローニツヒ変換を通じて求められた光学伝導度スペクトルを図2左図に示す。この図から明らかなように、室温から転移温度75 Kに向かって、0.3 eV以下の低エネルギーのスペクトルは増大している。これは一見、この物質が金属であることを示唆しているように思われるが、0.3 eV以下のドルーデ型の光学励起に参与している電子数はきわめて少ない。その数は光学スペクトルの積分強度で与えられるが、ざっと見積もるとこの系の伝導電子の10%程度に過ぎない。この見かけの金属伝導は結晶が熱収縮することによって生じるトランスファー積分の増大によって理解できる。

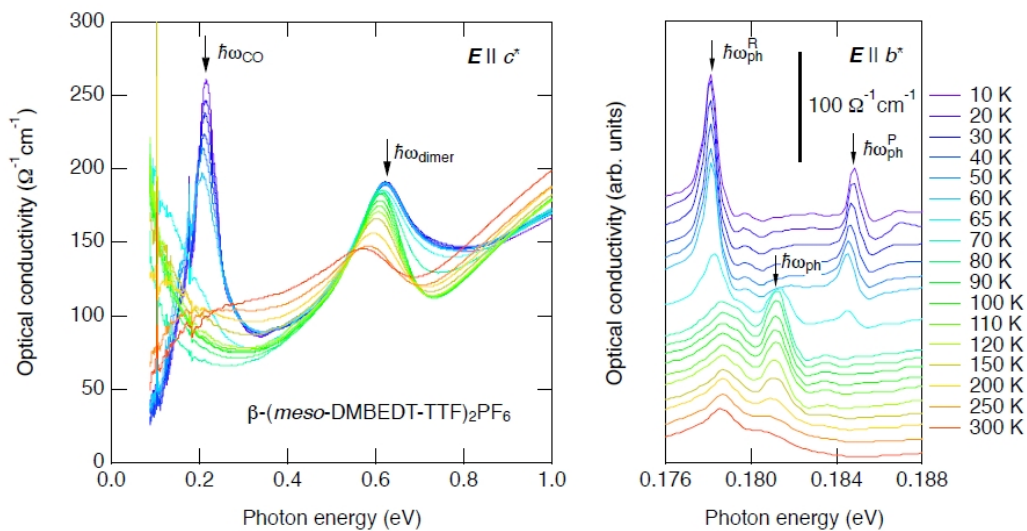


図 2

我々が注目したのは 0.6 eV 付近にあるピークの温度依存性である。このピークは低温になるにつれて急速に振動子強度を増大させている。このピークは、2 量体化している分子の結合・反結合軌道間の遷移、いわゆるダイマーピークと呼ばれる励起に対応している。このピークの振動子強度が低温に向かって増大しているということは、この系がモット絶縁体になろうとしていることを強く示唆する (Sasaki et al., Phys. Rev. B 69 (2004) 064508)。

このモット絶縁体への低温に向かっての成長は、電荷秩序が形成された途端に抑制される。転移温度は光学フォノンの周波数変化で容易にわかる。図 2 右図に示すように、転移温度以下で二つの分子が電荷の偏りに伴い非等価になり、光学フォノンが分裂している。これは薬師グループの先行研究と一致している (Tanaka et al., J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 024714)。同じ温度で 0.2eV 付近にピークが成長し電荷秩序の形成を示している。また同時に低エネルギーのドルーデ励起が電荷秩序ピークへと移行しているように見える。この電荷秩序形成とダイマーピークの抑制が、転移温度とともに同時に起こっていることは注目されるべきであろう。それぞれの励起に関するパラメタの温度依存性を図 3 に示す。我々は、この系の赤外顕微分光を行い、低温相と高温相が空間的にも競合していることを見出した。

これらの結果は、(1)この物質の電荷秩序は、ダイマーモット絶縁体から電荷秩序絶縁体への相転移であること、(2)電荷秩序とダイマーモット相は互いに競合関係にあること、(3)この相転移は、2次元有機導体で理論的に予言されていたながら (Seo, J. Phys. Soc. Jpn. 69 (2000) 805)、実験的にその存在が認知されていなかった新しい相転移であることを示唆している。

#### 4. まとめ

分子性導体を舞台とする強相関電子系では、分子内自由度あるいは 2 量体のような「超分子」内自由度とクーロン斥力が結合できる。そのため無機化合物では見られない新規な電子相や、その競合・共存現象を観測できる。今回見出した  $\beta$ -(meso-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の電荷秩序相転移に対する新しい視点は、そうした可能性のひとつを示している。物性物理学のひとつの目標が未知なる電子相の発見にあるとすれば、こうした分子性導体は豊かな研究舞台を提供するであろう。我々はこの系においても、強電場下で非線形伝導と電流発振を見出しており、電場印加によるスペクトルの変化についても研究を進めてゆきたい。

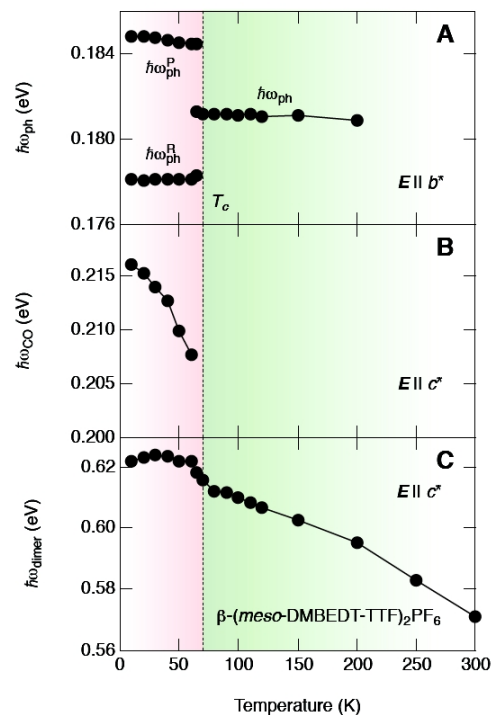


図 3

## 研究課題名

## 希土類化合物の強磁場物性測定

## 研究代表者名

静岡大学・理学部・海老原孝雄

## 研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・鳴海康雄

## 1. はじめに

幾何学的な磁気フラストレーションは、結晶構造として正三角形やカゴメ格子あるいは正三角錐をもつ、酸化物や分子性物質などの、孤立スピンを持つ物質に多く発現する。このような系では、孤立スピンの磁気的な相関を主として考慮すれば良いため比較的解釈が容易な反面、多彩な磁気物性を示すことで興味を持たれひろく研究が行われている。一方、結晶構造として正三角形やカゴメ格子あるいは正三角錐をもつ金属間化合物の物性は、必ずしもよく研究されているとは言えない。本研究では、金属中でも比較的孤立スピンを持ちやすい希土類の金属間化合物で、幾何学的フラストレーションを起こしやすい結晶構造を持つ物質に着目した。このような金属間化合物で、典型的な磁気秩序の他に幾何学的フラストレーションに起因する特異な物性が現れるか、特に強磁場磁気物性を中心に研究することにした。

## 2. 研究経過

結晶構造として正三角形を持つ  $ZrNiAl$  構造をとる希土類化合物  $R\text{AgGe}$  ( $R$ :希土類元素) に着目し、その純良単結晶を  $\text{AgGe}$  フラックス法で育成することを試みた。 $\text{TmAgGe}$  と  $\text{HoAgGe}$  が合成でき、 $X$ 線粉末回折法で単相の物質ができていることを確認した。 $\text{TmAgGe}$  と  $\text{HoAgGe}$  が単結晶であることを背面ラウエ法で確認し、基礎物性評価として7テスラまでの絶対値磁化測定を行った。その上で、強磁場磁化測定を行った。

## 3. 研究成果

$\text{AgGe}$  フラックスを用いた  $\text{TmAgGe}$  と  $\text{HoAgGe}$  の結晶育成に成功した。結晶学的な評価と磁気物性評価が進んでいた  $\text{TmAgGe}$  六方晶の、底面内( $B \perp c$  軸)と底面に垂直な方向 ( $B // c$  軸) について強磁場磁化を測定した。強磁場磁化過程では、 $B \perp c$  軸では文献値を再現したが、 $B // c$  軸では5テスラ以下での振る舞いが文献値と異なる磁化カーブと、30テスラ付近に磁化のアップターンを観測した。 $B // c$  軸で5テスラ以下での振る舞いが文献値と異なった理由は、試料表面にランダムに配向した結晶が微量に付着していたため、 $B // c$  軸からずれた磁化成分がランダムに入り込み、 $B \perp c$  軸とも  $B // c$  軸とも異なる振る舞いをしたものと思われる。ただし、30テスラ付近のアップターンは、 $B // c$  軸方向の本質的な振る舞いを観測したものと考えられる。

## 4. まとめ

$\text{AgGe}$  フラックスを用いた  $\text{TmAgGe}$  と  $\text{HoAgGe}$  の結晶育成に成功した。 $\text{TmAgGe}$  六方晶の、底面内 ( $B \perp c$  軸)と底面に垂直な方向 ( $B // c$  軸) について強磁場磁化を測定し、 $B // c$  軸では5テスラ以下での振る舞いが文献値と異なる磁化カーブと、30テスラ付近に磁化のアップターンを観測した。試料表面に微量に付着していたランダムに配向した結晶を丹念に除去し、再現性を確保するとともに、磁場を上限50~60テスラに拡張して、30テスラ付近のアップターンが、 $B // c$  軸方向での本質的な振る舞いであることを今後確認する必要がある。また、どの程度の磁場で飽和磁化に達するのか、今後確定する必要がある。