

元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出
平成 23 年度採択研究代表者

H25 年度 実績報告

長谷川 哲也

東京大学大学院理学系研究科
教授

軽元素を活用した機能性電子材料の創出

§ 1. 研究実施体制

(1)「長谷川」グループ

- ① 研究代表者:長谷川 哲也 (東京大学大学院理学系研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・ 軽元素を含んだ機能性薄膜の理論計算とエピタキシャル薄膜合成

(2)「島田」グループ

- ① 主たる共同研究者:島田 敏宏 (北海道大学大学院工学研究院、教授)
- ② 研究項目
 - ・ 軽元素を含んだ機能性薄膜の有機デバイスへの展開

(3)「中尾」グループ

- ① 主たる共同研究者:中尾 祥一郎 ((公財)神奈川科学技術アカデミー イノベーションセンター、常勤準研究員)
- ② 研究項目
 - ・ 軽元素を含んだ機能性薄膜の実用合成プロセスの開発

§ 2. 研究実施の概要

これまでの研究から、 SrTaO_2N 系酸窒化物薄膜に対し、エピタキシャル成長という方法を用いて結晶格子を歪ませると、可視光を吸収する強誘電体になることを見出している。今年度は、この物質の構造の温度変化を調べ、強誘電性が約 600 K まで保たれる可能性を明らかにした。また、Sr の一部を Ca に置き換えることで、より高品質な結晶を合成できることを見出した。

一方、昨年度までに見出したアナターゼ型酸窒化タンタルという材料は、高い屈折率と移動度を持ち、オプトエレクトロニクス of 電極材料として有望である。今年度は、この物質がアナターゼ型二酸化チタンと任意の組成で完全に固溶体を作ること、および両物質の間で屈折率とバンドギャップを自由に制御できることを明らかにした。

また、東大および KAST で開発された新規酸化物、酸フッ化物、酸窒化物を有機低陽電池や有機 EL への応用を視野に入れ、まず各材料の仕事関数を二次電子放出閾値法で測定した。その結果、 InOxFy は高仕事関数の、 TaOxNy は低仕事関数の透明電極として有望であることを実証した。さらに、清浄化した表面に有機半導体分子を蒸着し、光電子分光測定を行った。有機半導体デバイスにおける電極からの電荷注入に重要な、新規の酸化物導電体と有機半導体の界面のエネルギー準位接続に関する情報を蓄積した。

また我々は、実際のデバイス作製にも取り組んだ。具体的には低コスト、低環境負荷の観点から大きな注目を集めている有機薄膜太陽電池の無機部材部(酸化亜鉛や二酸化チタン)に着目し、従来のウェットプロセスの代わりに工業的なスパッタ法を適用した。その結果、ウェットプロセスでは困難であった導電性や表面形状の制御が可能になり、光電変換効率を向上させることに成功した。

有機半導体のバンド構造を光電子分光によって調べるため、広い面積で単結晶的に配向した単分子膜の作製方法を探求し、微傾斜研磨したシリコン単結晶をビスマス原子で終端化した表面上で分子が配向する機構を明らかにした。有機 EL や有機太陽電池などのデバイスで必要な有機半導体同士の界面の形成過程について調べたところ、電荷移動を伴わずに自発的な混合が起こる場合があることが分かった。

新規半導体物質の探索として、層状半導体 MoS_2 をカーボンナノチューブ上に CVD 成長させた物質を作製し、構造の評価を行った。また同物質を n 型半導体とし、有機半導体を p 型半導体とする太陽電池を作製し、特性を評価した。

フッ素の新規導入法の開拓にも挑戦した。酸素欠損を含む $\text{SrFeO}_{2.5}$ 薄膜にポリフッ化ビニリデンを反応させたところ、酸素欠損位置へフッ素イオンが侵入した $\text{SrFeO}_{3-x}\text{F}_x$ 薄膜を合成することに成功した。また、フッ素量は合成温度により制御することが可能であった。

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報(国際)

1. Sohei Okazaki, Takuya Ohhashi, Shoichiro Nakao, Yasushi Hirose, Taro Hitosugi, and Tetsuya Hasegawa, "Wet Etching of Amorphous TiO₂ Thin Films Using H₃PO₄-H₂O₂ Aqueous Solution", *Jpn. J. Appl. Phys.* 52, 098002 (2013).
(DOI:10.7567/JJAP.52.098002)
2. Chang Yang, Yasushi Hirose, Shoichiro Nakao, and Tetsuya Hasegawa, "c-axis-oriented growth of anatase TiO₂ thin films on glass substrate with SrTiO₃/TiN template", *J. Cryst. Growth* 376, 66 (2013). (DOI:10.1016/j.jcrysgro.2013.04.050)
3. Kee Sheng Yeo, Shoichiro Nakao, Yasushi Hirose, Tetsuya Hasegawa, Yutaka Matsuo, "Application of sputter-deposited amorphous and anatase TiO₂ as electron-collection layers in inverted organic photovoltaics", *Org. Electron.* 14, 1715 (2013).
(DOI: 10.1016/j.orgel.2013.04.007)
4. Akira Chikamatsu, Toshiya Matsuyama, Tsukasa Katayama, Yasushi Hirose, Hideyuki Kumigashira, Masaharu Oshima, Tomoteru Fukumura and Tetsuya Hasegawa, "Electronic and Transport Properties of Eu-substituted Infinite-layer Strontium Ferrite Thin Films", *J. Crystal Growth*, 378, 165 (2013).
(DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.067)
5. Kenta Shimamoto, Yasushi Hirose, Shoichiro Nakao, Tomoteru Fukumura and Tetsuya Hasegawa, "Solid Phase Epitaxy of EuTiO₃ Thin Films on SrTiO₃ (100) Substrates with Different Oxygen Contents", *J. Crystal Growth*, 378, 243 (2013).
(DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.117)
6. Takashi Yanase, Taro Nagahama, Toshihiro Shimada, "Fabrication and characterization of photo-responsive organic p-type/n-type/piezoelectric tricolor superlattices", *Appl. Phys. Lett.* 103, 133305 (2013). (DOI:10.1063/1.4822312)
7. Manabu Ohtomo, Yuya Tsuchida, Naoki Muraya, Takashi Yanase, Seiji Sakai, Tetsu Yonezawa, Taro Nagahama, Tetsuya Hasegawa, Toshihiro Shimada, "In-plane Orientation Control of 2,7-Diphenyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene Monolayer on Bismuth-Terminated Si(111) Vicinal Surfaces with Wettability Optimization", *J.*

Phys. Chem. C 117, 11555 (2013). (DOI: 10.1021/jp3117837)

8. Toshihiro Shimada, Naoki Muraya, Jun Tomita, Takashi Yanase, Taro Nagahama, "Influence of molecular structure on plasma carbonization of organic semiconductor molecules", J. Phys. Conf. Ser. 441, 012041 (2013).

(DOI: 10.1088/1742-6596/441/1/012041)

9. N. S. Sokolov, S. M. Suturin, B. B. Krichevtsov, V. G. Dubrovskii, S. V. Gastev, N. V. Sibirev, D. A. Baranov, V. V. Fedorov, A. A. Sitnikova, A. V. Nashchekin, V. I. Sakharov, I. T. Serenkov, T. Yanase, T. Shimada and M. Tabuchi, "Cobalt epitaxial nanoparticles on CaF₂/Si(111): growth process, morphology, crystal structure and magnetic properties", Phys. Rev. B 87 125407 (2013). (DOI: 10.1013./PhysRevB.87.125407)

10. Toshihiro Shimada, Takashi Yanase, Taro Nagahama, Toshiyuki Kanno, "Estimation of gas permeation characteristics of ultrahigh barrier edge sealing materials from asymptotic solution of diffusion equation", Jpn. J. Appl. Phys. 52 05DA12 (2013).

(DOI: 10.7567/JJAP.52.05DA12)

11. Atsushi Suzuki, Yasushi Hirose, Daichi Oka, Shoichiro Nakao, Tomoteru Fukumura, Satoshi Ishii, Kimikazu Sasa, Hiroyuki Matsuzaki, and Tetsuya Hasegawa, "High-Mobility Electron Conduction in Oxynitride: Anatase TaON", Chem. Mater. 26, 976 (2014). (DOI:10.1021/cm402720d)

12. Shoichiro Nakao, Naoomi Yamada, Yasushi Hirose, and Tetsuya Hasegawa, "Electrical and Structural Properties of Ta-doped SnO₂ Transparent Conductive Thin Films by Pulsed Laser Deposition", Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1604, (2014).

(DOI: 10.1557/opl.2014.332)

13. Anri Watanabe, Yuki Kotake, Yoshiomi Kamata, Akira Chikamatsu, Kosei Ueno, Hiroaki Misawa, and Tetsuya Hasegawa, "Photoelectrochemical Behavior of Self-Assembled Ag/Co Plasmonic Nanostructures Capped with TiO₂", J. Phys. Chem. Lett. 5, 25 (2014). (DOI:10.1021/jz402320p)

14. Y. Park, Y. Hirose, S. Nakao, T. Fukumura, J. Xu, and T. Hasegawa, "Quantum confinement effect in Bi anti-dot thin films with tailored pore wall widths and thicknesses", Appl. Phys. Lett. 104, 023106 (2014). (DOI:10.1063/1.4861775)

15. Daichi Oka, Yasushi Hirose, Tomoteru Fukumura, and Tetsuya Hasegawa,

"Heteroepitaxial Growth of Perovskite CaTaO_2N Thin Films by Nitrogen Plasma-Assisted Pulsed Laser Deposition", *Cryst. Growth Des.* 14, 87 (2014).

(DOI:10.1021/cg401176j)

16. T. Katayama, A. Chikamatsu, Y. Hirose, H. Kumigashira, T. Fukumura, T. Hasegawa, "Metallic conductivity in infinite-layer strontium iron oxide thin films reduced by calcium hydride", *J. Phys. D. Appl. Phys.* 47, 135304 (2014).

(DOI:10.1088/0022-3727/47/13/135304)

17. Chang Yang, Yasushi Hirose, Shoichiro Nakao, and Tetsuya Hasegawa, "TiO₂ thin film crystallization temperature lowered by Cu-induced solid phase crystallization", *Thin Solid Films* 553, 17 (2014). (DOI:10.1016/j.tsf.2013.12.041)

18. Anri Watanabe, Katsura Ikemiya, Akira Chikamatsu, Yasushi Hirose, and Tetsuya Hasegawa, "Structural Variation in Ag-Co Nanostructures Embedded in TiO₂ Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition", *Chem. Lett.* 43, 225 (2014).

(DOI:10.1246/cl.130903)

19. Wei Xie, Naoki Muraya, Takashi Yanase, Taro Nagahama, Toshihiro Shimada, "Diamond-like carbon doped with highly π -conjugate molecules by plasma-assisted CVD", *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 010203 (2014). (Selected Topics in Applied Physics)

(DOI:10.7567/JJAP.53.010203)

20. Toshihiro Shimada, Shosei Kubota, Takashi Yanase, Taro Nagahama, "Formation of graphite zigzag edges by cathodic electrochemical etching in acidic solution", *Carbon* 67, 300-303 (2014). (DOI:10.1016/j.carbon.2013.09.092)

21. Sohei Okazaki, Yasushi Hirose, Shoichiro Nakao, Chang Yang, Isao Harayama, Daiichiro Sekiba, and Tetsuya Hasegawa, "Epitaxial growth of indium oxyfluoride thin films by reactive pulsed laser deposition: Structural change induced by fluorine insertion into vacancy sites in bixbyite structure", *Thin Solid Films*, (in press, available online) (DOI:10.1016/j.tsf.2013.11.059)

22. Shoichiro Nakao, Yasushi Hirose, Tomoteru Fukumura, and Tetsuya Hasegawa, "Carrier generation mechanism and effect of tantalum-doping in transparent conductive amorphous SnO₂ thin films", *Jpn. J. Appl. Phys.* (in press).

23. Daichi Oka, Yasushi Hirose, Hideyuki Kamisaka, Tomoteru Fukumura, Kimikazu

Sasa, Satoshi Ishii, Hiroyuki Matsuzaki, Yukio Sato, Yuichi Ikuhara and Tetsuya Hasegawa, "Ferroelectricity in perovskite oxynitride SrTaO₂N epitaxial thin films", Sci. Rep. (in press).

24. Tsukasa Katayama, Akira Chikamatsu, Yasushi Hirose, Ryosuke Takagi, Hideyuki Kamisaka, Tomoteru Fukumura and Tetsuya Hasegawa, "Topotactic Fluorination of Strontium Iron Oxide Thin Films using Polyvinylidene Fluoride", J. Mater. Chem. C (in press).

25. Ryosuke Sei, Tomoteru Fukumura and Tetsuya Hasegawa, "Reductive solid phase epitaxy of layered Y₂O₂Bi with Bi²⁻ square net from (Y, Bi) powders and Y₂O₃ amorphous thin film", submitted.

(3-2) 知財出願

CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)