OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | Physicochemical Modulation of Electronic and Spatial Density of States in Shape-Limited Self-Doped Polyaniline |
| Author(s) | 鮑, 建楠 |
| Citation | 大阪大学, 2021, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.18910/82023 |
| rights | |
| Note | |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

# Abstract of Thesis

Name ( 鮑（BAO） 建 楠 （JIANNAN） )

| | |
|---|---|
| Title | Physicochemical Modulation of Electronic and Spatial Density of States in Shape-Limited Self-Doped Polyaniline<br>(形状規制された自己ドープ型ポリアニリンにおける<br>電子的、空間的状態密度の物理化学的変調) |


## Abstract of Thesis

Conducting polymers have been applied in a wide range of electronic devices. In general, the conduction mechanism is described by the variable range hopping (VRH) model, in which electrical conductivity is realized by the transport of conduction carriers between localized states. In the electrical properties of conducting polymers in the bulk state, it is difficult to clarify the correlation between the localized state and the electrical properties because the conduction carriers are transported in three dimensions and the electrical properties are dominated through the highly conductive region. Therefore, the activation energy ($E_a$) has been widely used to evaluate the properties.

In order to realize highly integrated molecular devices in the future, which utilize the intrinsic electrical properties of molecules, it is necessary to make molecular thin films in nanoscale. The reduction in the size of molecular thin films may lead to the possibility that electrical conduction through a small number of localized states may affect the overall electrical properties. However, previous studies have not experimentally elucidated the activation energy in terms of the energy state of the localized state and its distribution. Therefore, in order to understand the mechanism and the effect on the electrical properties associated with the heterogeneity of the localized state, new research approaches are required.

In this work, in order to modulate and understand the energy and spatial distribution of localized states respectively, the original fountain-pen lithography (FPL) was utilized for the fabrication of well-defined line patterns of conductive polymers (shape-limited-material). The control of the energy and the spatial distribution of localized states were achieved by changing the dopant level of self-doped polyaniline sulfonate (SPAN) and by line thickness. The chemical analysis of SPAN lines was conducted by Raman spectroscopy and the electrical properties of them was conducted by two-probe $I$-$V$ measurements under different temperature conditions.

As a result, the macroscale uniformity and reproducibility on chemical state and $I$-$V$ properties of SPAN lines fabricated by FPL method was confirmed at first by Raman spectroscopy (*J. Bao et. al, Jpn. J. Appl. Phys.*, **60**, 015002, 2021). The change in the peak intensities of the polaron and the quinoid indicated the correspondence with the electrical conductivity, thus the control of energy distribution in SPAN line is confirmed.

Next, by decreasing both the dopant level and sample thickness in nanoscale, I found the decreased conductivity resulted in the increase in $E_a$ and the generation of nonlinear $I$-$V$ characteristics. A parameter $c(\langle d \rangle, a)$ which related to the spatial distribution of localized states was introduced to the VRH model. By inducing a parameter $c(\langle d \rangle, a)$ which related to the spatial distribution of localized states, the presence of less conductive "bottle-neck" regions is proposed in samples shown nonlinear $I$-$V$ properties.

At last, the on-site generation of current noise with SPAN lines is reported. The SPAN lines fabricated on $SiO_2$/Si indicated the current fluctuation under light stimulation. The study of the effect of substrate, laser power and power spectral density support the presence of "bottle-neck" regions in the shape-limited SPAN lines. (*J. Bao et. al, Nanotechnology,* **31**, 365203, 2020)

In this study, a new approach of physicochemical modulation of shape-limited molecular lines with nanoscale thickness is proposed to understand the mechanism of electrical conduction through the localized state of

conducting polymers. The modulation of energy and spatial distribution of localized states in SPAN samples is achieved by the FPL with controlling the dopant level, sample thickness, and the external electric field stimulation. For the samples which showed nonlinear $I$-$V$ properties, a parameter $c(\langle d\rangle, a)$ was used to describe the effect of electric field, which the presence of "bottle-neck" region was used to explain the observed large $c(\langle d\rangle, a)$ in nonlinear samples. From systematic experimental investigations and physical model-based analyses, it was shown that the transition from linear to nonlinear $I$-$V$ properties was attributed to the emergence of a bottleneck region of electrical conduction due to the localized heterogeneity of the molecular lines, indicating the possibility of physicochemical modulation of the electrical conductivity of conducting polymers.

The results of this research are significant from the viewpoint of constructing a new concept for understanding and controlling the intrinsic conduction mechanism of conductive polymers at the nanoscale.

様式 7

# 論文審査の結果の要旨及び担当者

| 氏　名 | （　Jiannan Bao　） | |
|---|---|---|
| | （職） | 氏　名 |
| 論文審査担当者 | 主 査　教授 | 松本 卓也 |
| | 副 査　教授 | 塚原　聡 |
| | 副 査　教授 | 谷口 正輝 |

## 論文審査の結果の要旨

導電性高分子の電気特性は、バルク状態の不均一性が顕在化しない試料状態においては、オーミックな電流電圧（*I-V*）特性が見られ、活性化エネルギーのパラメータを以て評価がなされてきたが、材料中のミクロ不均一性とそれに伴う特異的な *I-V* 特性の関係は未解明な点が多く残されている。

Bao 氏は、自己ドープ型導電性高分子（ポリアニリンスルフォン酸（SPAN)）を用いて、形状が規制された試料における、電子的・空間的状態密度の物理化学的変調に伴う電気特性への影響を明らかにし、導電性高分子の電気特性が、局所的なメタリックグレインのエネルギー状態と空間分布の両方に支配されることを見いだした。

形状が規制された試料の実現のために、Bao 氏は fountain pen lithography (FPL)による分子細線パターニングの方法を構築した。ナノスケールのキャピラリプローブの先端から、SPAN 溶液を安定的に基板上に展開することで、ナノスケールの厚みを有する分子細線を安定的に形成することに成功した。SPAN 細線のマクロスケール化学状態の均一性をラマン分光法により確認し、溶液の pH 変化に対する SPAN のポーラロン構造・キノイド構造などの化学状態の変調を明らかにした。また SPAN 細線が再現性良い電気特性を示すことを実証し、系統的な研究に有用であることを提示した。

次に、SPAN 細線における pH および膜厚の変化に伴う *I-V* 特性への影響を検討した。膜厚の減少に伴い、*I-V* 特性がオーミックから非線形へと変化すること、非線形状態に遷移するための膜厚が、低 pH 溶液よりも高 pH 溶液の方が大きいことを実験的に見いだした。電気特性の温度依存性および電圧依存性の考察のために、有効温度の概念と新しい構造パラメータ *c((d),a)*を導入することで、メタリックグレインの局在状態の空間分布を推定し、形状規制された SPAN 細線の局在状態のエネルギー分布が、ドーパントレベルと試料厚さによって制御できる事を示した。

最後に、$SiO_2$/Si 基板上の SPAN 細線における電流ノイズのオンサイト生成現象を見いだした。本結果は、形状規制された SPAN 内部のボトルネック領域における電気伝導が、$SiO_2$/Si 界面の表面光起電力に伴う局所電場により変調を受けることを示すとともに、非線形 *I-V* 特性の解析において考察された、ボトルネック領域を介した伝導モデルを支持することを示した。

本博士論文では、導電性高分子の局所的な電気伝導機構を理解するために、形状規制された分子細線の電気計測という新たなアプローチを提唱し、系統的な実験データと物理モデルに基づく解析から、電気伝導性の物理化学的変調が可能であることを示した。この研究成果は導電性高分子のナノスケール物性を理解し、制御するための新しい概念構築の面で評価することができる。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。