

論文の内容の要旨

論文題目 有機半導体の層状単結晶におけるバンドフィリング制御と金属絶縁体転移
(Band-filling control and the metal-insulator transition
in layered organic semiconductor single crystals)

氏名 糟谷 直孝

第1章 序論

有機半導体は π 共役系分子が凝集した分子性固体である。近年、多彩な分子設計による高機能化や有機半導体の単結晶作製技術の向上により、キャリア移動度は $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を越え、また Boltzmann の輸送方程式に則るようなコヒーレントな輸送現象が観測されるようになった。こうした成果は、有機半導体結晶においても電子はエネルギーバンドを形成し Bloch 波となっていることを示唆しており、有機半導体に対しても固体物理的な観点から電子物性探索を行えるということを示している[1]。

本研究の目的は、低分子半導体の層状単結晶に対して電界効果によるバンドフィリング制御を行い、電子相転移を実現することである。電界効果トランジスタ (Field-effect transistor, FET) 構造による電界効果フィリング制御は、不純物の添加による従来の化学ドーピングと異なり、新たな構造乱れを誘発しない。従って初期状態から存在する不規則ポテンシャルを変化させずにキャリア密度のみを変化させて電子物性探索をすることが可能である。従来の固体誘電体を用いた FET では誘起キャリア密度は高々 $1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ である。そこで本研究では、 $1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 以上のキャリア密度の誘起を目指し、アニオン/カチオンの両イオン性官能基側鎖を同一主鎖にもつイオン性ポリマー誘電体を用いた FET 及び誘電体にイオン液体を用いた電気二重層トランジスタ (Electric double layer transistor, EDLT) による高密度キャリア誘起を試みた。

第2章 イオン性ポリマー誘電体による固体界面キャリア誘起

第2章ではまず、アニオン/カチオンの両イオン性官能基側鎖を同一主鎖に持つイオン性ポリマー誘電体を用いて FET を作製し、ルブレン単結晶へのキャリア誘起を試みた。ルブレン単結晶を用いた EDLT によるキャリアドーピングには先行研究が存在するが、ルブレン単結晶は π 共役系骨格が外界に暴露された構造であるために、イオン液体への表面の溶解

による構造乱れが発生しキャリア局在を起こしていた[2]。イオン性ポリマー誘電体はイオン液体とは異なり固体であるため、単結晶表面からのルブレン分子の溶解は抑制できると考えられる。ルブレン表面にキャリアを誘起したあとの Hall 効果測定の結果、1 分子あたり 0.3 電荷に相当する $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 程度のキャリアを誘起していることが分かった。明瞭な Hall 抵抗が観測されたことから、表面の溶解といった構造乱れは限定的であると考えられる。一方で、Hall 移動度の温度依存性は熱活性的な挙動であった。イオン性ポリマー誘電体の表面に存在する双極子モーメントが単結晶ルブレンのポテンシャル乱れを誘発し、誘起キャリアが局在したことが原因であると考えられる。この結果から有機半導体への静電的なキャリア誘起による電子相転移には、構造乱れだけでなく誘電体由来のポテンシャル乱れも可能な限り抑制する必要があることが分かった。

第 3 章 量子井戸分子の電気二重層トランジスタ

そこで第 3 章では、 π 共役系骨格と絶縁性である直鎖アルキル基を 1 分子に有する 3,11-dioctyldinaphtho[2,3-d:2',3'-d']benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene~(C8-DNBDT)の単結晶薄膜に着目した。C8-DNBDT の結晶はヘリングボーン構造と呼ばれる bc 面内配列が a 軸方向に積層していく層状単結晶となる。このときアルキル鎖が π 共役系骨格の結晶構造に従って密に配列するため、誘電体とキャリアが存在する π 共役系伝導層を空間的に隔離する。これにより誘電体由来の不規則ポテンシャルが抑制され、高移動度を損なわずに高キャリア密度の状態が実現すると予想される。

連続エッジキャスト法[3]により C8-DNBDT の全面が 2 分子層である単結晶を PEN 基板上に成膜し、イオンゲル (イオン液体[EMIM][TFSI]あるいは[DEME][TFSI]とフッ素系ポリマーP(VDF-HFP)の混合物) を貼り合わせることで EDLT を作製した。サイドゲート電圧 V_{SG} により EDLT を駆動させると、同一試料においても複数試料間においても既存の固体有機 FET[4]・有機 EDLT[5]よりも高い、最大 60-70 μS 程度のシート伝導率が得られた。このことからイオン液体への溶解といった不可逆な反応は限定的で、C8-DNBDT の単結晶表面に適切に電気二重層が形成されていることが分かった。各 V_{SG} を印加しキャリアを誘起したあとにシート抵抗率 R_{sheet} の温度依存性を評価したところ、キャリア密度 n_{Hall} (Hall 効果から算出) が $n_{\text{Hall}} < 4.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ のときには $R_{\text{sheet}} > h/e^2$ ($\sim 25.8 \text{ k}\Omega$, 量子化抵抗と呼ばれる)で、その温度依存性は絶縁体的 ($dR/dT < 0$) であった。一方で、 $n_{\text{Hall}} > 4.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ のときには $R_{\text{sheet}} < h/e^2$ で、その温度依存性は金属的 ($dR/dT > 0$) であった。温度依存性が変化するシート伝導率は $\sim 1.2 e^2/h$ であり、2次元の Mott-Ioffe-Regel 基準を満たしている。従って $n \sim 4.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (= 1 分子当たり 0.1 電荷) を転移点とする 2次元金属絶縁体転移が生じていることが示唆される。実際、Hall 移動度の挙動は $dR/dT < 0$ の領域では熱活性型の挙動であったが、 $dR/dT > 0$ の領域では 20 K 程度まで温度低下に伴い上昇し、それより低温では温度に強く依存しないという縮退電子系の移動度の挙動であった。これ

ら結果から、C8-DNBDT の単結晶に高密度にキャリアを誘起することで2次元正孔ガスが形成されるということが明らかとなった。

第4章 有機2次元正孔ガスにおける電子相関

第4章では、C8-DNBDT 単結晶に形成された2次元正孔ガスの特徴を探るために、微小AC電流による輸送特性の温度依存性評価を行った。シート伝導率は20-30 K程度までは冷却に伴い単調に増加していたものの、それより低温では冷却に伴い、 $e^2/(2\pi^2\hbar)$ を数係数にもつ対数温度的に減少していく挙動が見られた。2次元正孔ガスにおける伝導率の対数温度依存性には弱局在効果[6]と電子相関の効果[7]の2つが考えられる。弱局在効果は緩和時間に関する量子補正効果であり、電子相関の効果は状態密度に関する量子補正効果である。Hall移動度から見積もられる非弾性散乱緩和時間と弾性散乱緩和時間を用いて位相コヒーレンス長（非弾性散乱） L_e と弾性平均自由行程 l_e を比較したところ、4 K程度までは $L_e \sim l_e$ であり、従って今回の実験温度範囲（ > 4 K）では弱局在効果は支配的ではないことが示唆される。また磁気輸送特性に着目したところ、Hall係数が強く温度に依存する挙動が見られた。弱局在効果の予想ではHall係数は温度に依存しないため、ここからも弱局在効果が支配的ではないことが示唆される。一方で、Hall係数の温度変化はシート伝導率が対数温度依存性をみせる（ ~ 20 K）よりも高温（ ~ 100 K）領域から生じており、これは電子相関効果を初めて予測したAltshulerら（1980）の理論とも一致しない。Hall係数の逆数としてHallキャリア密度 n_{Hall} を計算すると、 n_{Hall} は対数温度依存性を示すことが分かった。これは電子相関効果のうちFermi面の状態密度に対数温度補正が生じ1電子近似の状態密度より小さくなるという予測[7][8]と一致する。面直磁場に対する磁気抵抗効果は放物線型の正の磁気抵抗効果が観測された。これは弱局在効果が支配的なきの負の磁気抵抗効果と一致しない。Altshulerらの電子相関効果によれば強磁場下では磁気抵抗効果は放物線型の負の磁気抵抗効果が観測されるはずであるが、本系は $\mu B \ll 1$ の弱磁場領域であったため、現れなかったと考えられる。

第5章 有機2次元正孔ガスのポテンシャル変調

第5章ではC8-DNBDTのEDLT構造においてC8-DNBDTの単結晶下部に固体誘電体とバックゲートを設置したデュアルゲートトランジスタを作製し、2次元正孔ガスをバックゲート変調した際の伝導特性の変化を調査した。バックゲート電圧 $V_{\text{BG}} < 0$ によるキャリア密度の変調はEDLTにより形成された2次元正孔ガスのキャリア密度の高々+5%程度であるが、シート伝導率の変化は低温で最大+160%程度と、キャリア変調量から予想されるよりも大きな応答が見られた。Hall効果測定ではHall係数に V_{BG} 依存性は見られなかった。従って、伝導率の変化は移動度の変化に起因していると考えられる。 $V_{\text{BG}} < 0$ のとき、キャ

リア分布はイオン液体側の界面から離れるため、不規則ポテンシャルの影響が小さくなる。これにより弾性散乱緩和時間が大きくなり、低温での移動度の上昇につながったと考えられる。また $V_{BG} < 0$ のとき、中低温領域における Hall 移動度の温度依存性 T^p ($p > 0$) の冪 p が増加していくことが分かった。さらに面直磁場に対する磁気抵抗効果は、依然として放物線型の正の磁気抵抗効果であったもののその絶対値は $V_{BG} < 0$ で減少していく挙動であった。このことから、バックゲート変調によって非弾性散乱、特に電子-電子散乱も変調されている可能性が示唆される。

総括

本研究では、有機半導体の層状単結晶をチャンネルとする固体（イオン性ポリマー誘電体）FET あるいはイオン液体を用いた EDLT を作製し、電界効果によるフィリング制御を試みた。イオン性ポリマー誘電体を用いた FET ではルブレンの単結晶へのドーピングでは、不規則ポテンシャルの誘発によるキャリアトラップによって高キャリア密度であっても系は半導体のままであった。このことから有機半導体の電子相転移には構造乱れだけでなく静電ポテンシャル乱れの抑制も重要な課題であることが分かった。これを踏まえ、 π 共役骨格とアルキル直鎖をもつ C8-DNBDT の単結晶へ電界キャリア誘起を行った。アルキル鎖が形成する絶縁層がキャリア伝導層とイオン液体を隔離することによってイオン液体由来の不規則ポテンシャル乱れが抑制されることを狙いとしたが、実際に 10^{13} cm^{-2} から 10^{14} cm^{-2} の高いキャリア密度の誘起と高移動度の維持に成功し、 $\sim 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 以上のキャリア密度で金属相が発現することが明らかとなった。また 4 K 程度までの低温測定により、C8-DNBDT の 2 次元金属状態では電子相関の効果が強く影響していることが示唆された。バックゲートによる 2 次元正孔ガスへのポテンシャル変調では、キャリア移動度を大きく増加させることに成功した。二次元電子（正孔）ガスは、精密に原子層を制御した向き材料の界面で実現されるのが一般的であるのに対し、有機二次元正孔ガスは、自発的に集合体を形成する有機半導体の表面で簡易に実現されることが実証された。また、有機半導体結晶における金属絶縁体転移は、電子相転移の基礎研究だけでなく、高速電子デバイスや量子エレクトロニクスデバイスへの応用を加速すると期待される。

参考文献

- [1] S. Fratini *et al.*, *Nat. Mater.* **19**, 491-502 (2020). [2] Y. Yokota *et al.*, *Chem. Commun.* **49**, 10596 (2013). [3] J. Soeda *et al.*, *Appl. Phys. Express* **6**, 076503 (2013). [4] A. Yamamura *et al.*, *Sci. Adv.* **4**, eaao5758 (2018). [5] W. Xie *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 246602 (2014). [6] E. Abrahams *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 673 (1979). [7] B. L. Altshuler *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1288 (1980). [8] M. Kaveh and N. F. Mott, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14** L183-L190 (1981).