

博士論文

単結晶有機半導体の電荷、スピン、及びフォノンの研究

(Charge, Spin, and Phonon in Single-Crystal Organic Semiconductors)

鶴見 淳人

目次

第 1 章	序論	1
1.1	有機半導体	2
1.2	有機半導体の伝導モデル	4
1.3	有機半導体の伝導の理解に向けた課題	9
1.4	研究目的と概要	10
第 2 章	ルブレ単結晶の圧力効果	13
2.1	背景・目的	13
2.2	実験	14
2.3	DFT 計算による結晶構造からの伝導特性の見積もり	16
2.4	結晶構造と移動度の相関	20
2.5	結論	31
第 3 章	C₁₀-DNBDT-NW 単結晶におけるキャリア伝導の非局在性	33
3.1	背景・目的	33
3.2	エッジキャスト法による有機半導体単結晶の成膜	34
3.3	Hall 効果測定用デバイスの作製	35
3.4	Hall 効果測定	38
3.5	デバイスの基本特性と Hall 効果	39
3.6	C ₁₀ -DNBDT-NW の有効質量と移動度	39
3.7	極薄アルミナ膜絶縁上単結晶トランジスタの作製	40
3.8	C ₁₀ -DNBDT-NW の低電圧駆動とアルキル鎖によるトラップの軽減	42
3.9	結論	45
第 4 章	電界誘起 ESR によるキャリアとスピンドYNAMIKS の測定	47
4.1	背景・目的	47
4.2	有機半導体のスピン緩和機構	49
4.3	ESR 測定	52
4.4	実験	62
4.5	運動量緩和時間の温度依存性	67

4.6	単結晶有機半導体のスピンドYNAMICS	71
4.7	単結晶 C ₁₀ -DNBDT-NW のスピン緩和機構	79
4.8	移動度の本質的な温度依存性	84
4.9	有機半導体のスピン拡散長	85
4.10	結論	86
第 5 章	有機半導体の低周波 Raman 分光	89
5.1	背景・目的	89
5.2	実験	90
5.3	C ₁₀ -DNBDT-NW バルク単結晶の低周波 Raman 分光	93
5.4	単結晶 C ₁₀ -DNBDT-NW の一軸伸張下における低周波 Raman 分光	95
5.5	結論	99
第 6 章	総括	101
	参考文献	105

第 1 章

序論

有機半導体は π 共役分子が分子間力によって弱く結合した「柔らかい」固体である。それゆえ有機半導体は室温近くにおけるデバイス作製プロセスが可能であり、機械的柔軟性が高いという特長を有している。これは共有結合によって強く結合した無機半導体と対照的であり、有機半導体は柔軟性を生かした次世代の半導体材料として注目を集めている [1]。しかし、この分子間相互作用の弱さが有機半導体のキャリアダイナミクスを複雑なものにしている。有機半導体の電荷は、分子間に広がる電子軌道の僅かな重なりを介して伝導する。そのため分子軌道間の相互作用を表すトランスファー積分 t は、無機半導体のものに比べて 1 桁以上小さい。その上、室温でも分子の熱揺らぎによってトランスファー積分 t が 1 割程度変化しており、キャリアが局在化しやすい [2]。

各分子に局在したキャリアの伝導はホッピング伝導によって記述される [3]。これは、熱揺らぎを利用してキャリアが分子間を連続的に飛び移る過程を表しており、移動度は最高でも $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度しか得られない。2000 年頃までは有機半導体の移動度は高いものでも $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度であったので、ホッピング伝導のモデルを用いて議論されることが多かった [4]。しかし近年目覚ましい材料開発が行われており、単結晶で測定した場合に移動度が $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える高移動度半導体も複数報告されている [5–7]。単結晶を用いた場合、結晶粒界でキャリアがトラップされることがないため、物質本来の伝導特性を正しく評価できる。そのため、単結晶を用いて伝導特性を評価することは、有機半導体の物性研究を行う上で必要不可欠である [8]。そして、これら高移動度半導体の単結晶では、電荷が非局在な状態を取っていることが Hall 効果測定によって示されている [9, 10]。

しかし、非局在キャリアにより電気伝導する高移動度有機半導体に対しても既存の固体物理学がそのまま適用できる訳ではなく、現在でも高移動度有機半導体の伝導機構には未解明な部分が多い。これは、有機半導体分子の熱揺らぎの周期が電荷の緩和時間と比べて数十倍遅いことや、電荷の平均自由行程が格子定数の数倍程度であることに起因している [11]。

このような微視的なキャリアダイナミクスを議論する上で、スピンをプローブとして用いる手法が有用である。電子スピンは周辺の原子とスピン軌道相互作用や超微細相互作用を通じて相互作用しており、キャリアの微視的なダイナミクスがスピンの緩和時間として測定される [12]。そのため電子スピン共鳴 (ESR) によりスピンを測定することでキャリアのダイナミクスと電気伝導が結び付けられる。

そこで、本論文では高移動度単結晶有機半導体に着目し、「電荷」「スピン」「フォノン」の相関を複合的に議論することで、有機半導体において高移動度が実現されている電気伝導メカニズムの理解を深める

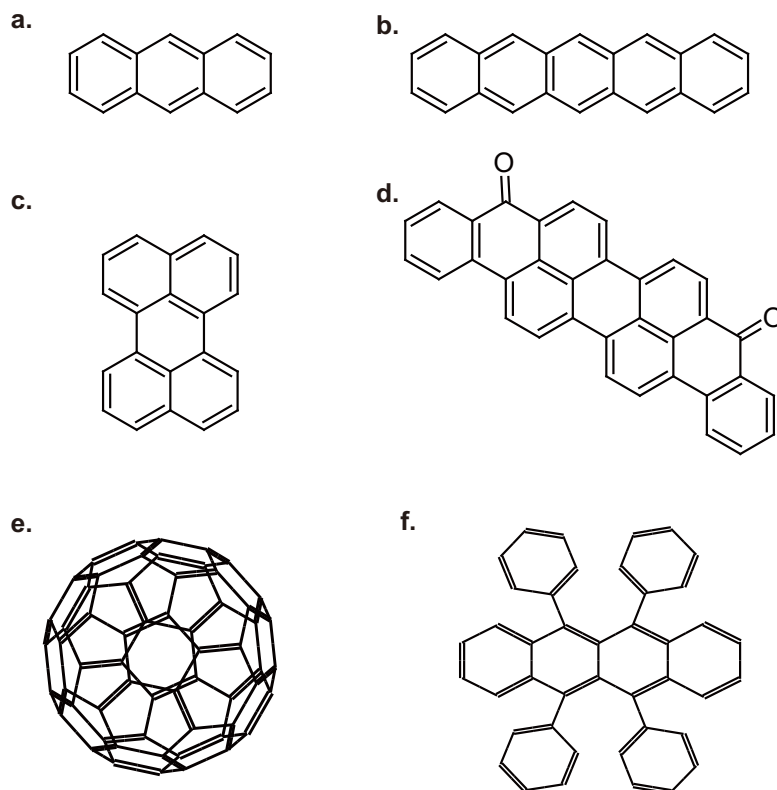


図 1.1 有機半導体の分子構造。a、アントラセン。b、ペンタセン。c、ペリレン。d、ビオラントロン。e、フラーレン。f、ルブレン。

ことを目的とする。そして今後の有機半導体開発において、更なる高移動度を実現するための指針を考察する。

1.1 有機半導体

導線の被覆としてポリ塩化ビニルが用いられるように有機物は絶縁体である分子が多く、電気伝導が研究されるようになったのは 20 世紀に入ってからである。初期の研究例としては Pochettiono らによるものが知られ、1906 年にアントラセン（図 1.1a）の光導電性についての報告が行われている [4]。

有機半導体の研究が積極的に行われるようになったのはそれから 50 年近く経った後である。赤松・井口らは炭素の研究に取り組む中で、1950 年以降ビオラントロン（図 1.1d）やペリレン（図 1.1c）の臭素電荷移動錯体など、グラフェンとよく似た平面構造の分子が半導体的な性質を示すことを示した [13]。井口らは銅の粉末が絶縁体的であるのに対してグラファイトの粉末の伝導率が高いことに注目したようである [4]。銅の粉末では表面に形成された厚い酸化皮膜において電気伝導が阻害されるが、グラファイトグラファイトの粉末では、炭素の酸化物が気体となるため酸化膜が形成されない。また、グラファイトのエッジはダングリングボンドが存在し、様々な置換基が付いているがこれも伝導を阻害しないことを見出し、同様の構造をもつ分子の導電性に着目した。

これら初期に伝導性が報告されたアントラセンに始まり、現在活発に開発されている高移動度半導体に

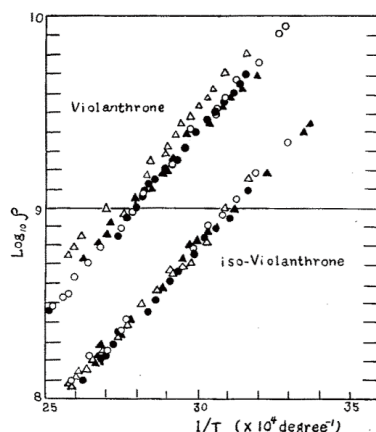


図 1.2 ビオラントロンにおける移動度の温度依存性 [13]。

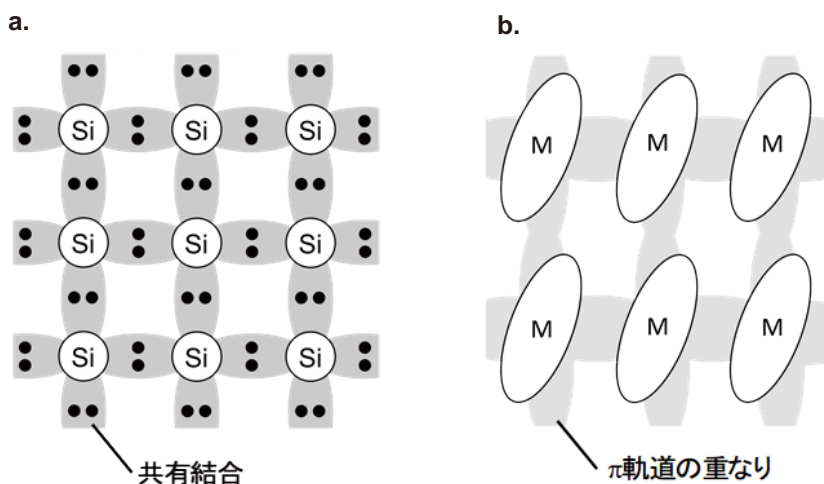


図 1.3 無機半導体と有機半導体の結合の比較 [17]。a、無機半導体の代表的材料であるシリコンの結合。b、有機半導体の結合。

至るまで、フラーレン（図 1.1e）などの一部の例外を除きほとんどの有機半導体は平面上の π 共役分子である。これには以下のような 2 つの理由がある。1 つは有機半導体の π 軌道の形状に関する。 π 軌道は分子面外に大きく軌道が張り出しており、隣接分子間の電子的相互作用が大きくなりやすい。そのため分子間を電子が移動しやすくなる。もう 1 つに、平面上 π 共役分子の π 電子は分子全体に非局在化するため最高被占軌道（highest occupied molecular orbital、HOMO）準位が浅くなることが挙げられる。金属電極を用いた有機半導体デバイスを動作させるためには金属電極から有機半導体に電荷が注入される必要がある。そのためには有機半導体の仕事関数と半導体の伝導準位に近いことが望ましい。電極として用いられることの多い金の仕事関数は ~ -5.1 eV である [14]。これに対してベンゼンが 3 個繋がった分子であるアントラセンの HOMO 準位は -7.4 eV でありエネルギー障壁により注入が困難である [15]。一方でベンゼンが 5 個繋がったペンタセン（図 1.1b）になると HOMO 準位が -5.0 eV まで上昇し [16]、金電極を用いて半導体を p 型駆動させることが可能になる。

有機半導体とシリコンに代表される無機半導体の比較を行う。シリコンは図 1.3a に示されるように Si 原子同士が sp^3 混成軌道によって固く結合した固体である。シリコンではこの共有結合を介して電子が結晶中に非局在化しておりバンドモデルにより電気伝導を記述できる。一方で有機半導体は van der Waals 力や π 電子間の相互作用などの弱い分子間力によって凝集することで結晶を成している (図 1.3b)。無機半導体の結合エネルギーは典型的に数 eV であるのに対して、有機半導体では一桁以上小さく多くの場合 100 meV 以下である。このような有機半導体の柔軟な結合は有機溶媒に溶解しやすいことやフレキシブル性等の有機半導体を特徴づける物理的特性の原因となっている。

その一方で有機半導体の結合エネルギーが室温 ($T = 300$ K) における振動エネルギー $k_B T = 27$ meV と拮抗するため、分子振動が電気伝導に及ぼす影響が非常に大きい。それゆえ「固い」無機物で構築された既存の固体物理学を有機半導体にそのまま適用することはできない。様々な有機半導体の伝導機構がバンド伝導によるものかは自明ではなく、未だに議論的になっている [11]。

1.2 有機半導体の伝導モデル

前節でも述べたように、有機半導体では分子間の相互作用が小さいために、無機半導体の電気伝導では当たり前のように仮定される非局在なブロッホ状態の実現性すら明らかではない。分子の熱揺らぎによって変化するトランスファー積分 t の変化は、時として t 自体と同程度のオーダーになる場合もある [2]。その場合、結晶の並進対称性が大きく低下し、波動関数が局在化する。

この局在化の程度に応じて様々な伝導モデルが構築されている。以下では波動関数が分子サイズまで局在化した時の伝導モデルである「ホッピング伝導」、波動関数が非局在である時のモデルである「バンド伝導」について述べる。また、局在性を仮定せずに計算を行い、波動関数の局在長を含めて有機半導体の伝導を予測する「ダイナミックディスオーダー (dynamic disorder)」のモデルを紹介する。

更に有機半導体の伝導特性を定めている非本質的な機構としてトラップ (局在準位) の影響についても述べる。トラップは結晶の静的な格子欠陥に由来し、波動関数の局在性を支配する要因の一つとなる。

1.2.1 有機半導体の本質的な電気伝導を記述するモデル

ホッピング伝導

キャリアの波動関数が 1 分子にまで局在した場合、キャリアの伝導はホッピング伝導を用いて記述される。ホッピング伝導では、キャリア伝導は隣り合う分子同士の連続した酸化還元反応として扱われる。例えば p 型半導体の場合、堆積した正孔は特定の分子に局在してカチオン分子を作る。そして、この正孔が隣の分子に飛び移る際には、移り先の分子を酸化する必要がある。このとき、移動度 μ_{hopping} はマーカス理論により記述され、有理化されたプランク定数 \hbar 、電荷素量 $e > 0$ 、分子間距離 a 、ボルツマン定数 k_B 、温度 T 、トランスファー積分 t 、再配列エネルギー λ を用いて、

$$\mu_{\text{hopping}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{ea^2}{k_B T} \frac{t^2}{\sqrt{4\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{\lambda/4 - t}{k_B T}\right) \quad (1.1)$$

で表される [18]。再配列エネルギーは図 1.4 に表されるように、分子が帯びている電子数によって最安定な構造変化することで放出されるエネルギーである。ホッピング伝導ではホッピング過程において隣接す

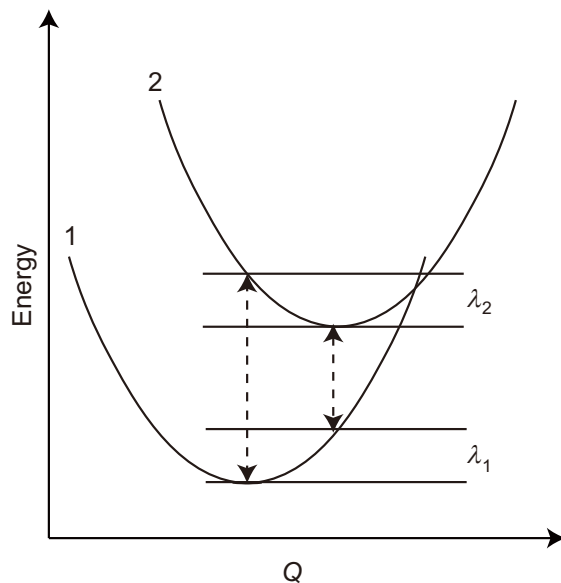


図 1.4 分子の再配列エネルギー [19]。図中の Q は n 原子分子における各原子の位置を表す $3n$ 次元座標。電子の受け渡しにより状態 1 から状態 2 に遷移すると、再安定状態が変化する。この時の緩和エネルギー λ_1 、 λ_2 を再配列エネルギーと呼ぶ。

る分子の酸化を伴うため、トランスファー積分から再配列エネルギーを引いた $t - \lambda$ だけ熱励起する必要があり、移動度の温度変化は熱活性的になる。ホッピング伝導では移動度が $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度に限られる。2000 年頃までは有機半導体の移動度は最高でも $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 前後であった [4]。これらの有機半導体についてバンドモデルを適用し緩和時間を計算した場合、キャリアの平均自由行程が分子間距離程度と計算されたため、ホッピング伝導によって議論されることが多かった [18]。

バンド伝導

2000 年代になるとペンタセンなど 移動度が $2\text{--}3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の比較的高移動度の有機半導体が発見されるようになった [20]。また、ルブレन (図 1.1f) 単結晶トランジスタでは温度低下に伴って移動度が上昇する負の温度依存性が報告され [21]、バンド伝導性が示唆されるようになった。バンドモデルでは移動度 μ_{band} は電荷の緩和時間 (運動量緩和時間) τ_p と有効質量 m^* を用いて、

$$\mu_{\text{band}} = e\tau_p m^{*-1} \quad (1.2)$$

と表される。低温では分子の振動が抑制され緩和時間 τ_p が増加することで、移動度が増加する。移動度の温度依存性は個別の散乱機構によって異なるが、バンド伝導では一般的に

$$\tau_p \propto T^{-n} \quad (1.3)$$

で表される [22]。有機半導体における移動度の負の温度係数は、有機半導体でも高移動度のものではバンド伝導することがあることを強く示唆するものであったが、実際にバンド伝導性が証明されたのは 2000 年代後半になってからである。

2005 年に竹谷ら [10, 23] や Podzorov ら [9] により単結晶ルブレン Hall 効果測定が報告され、キャリアのバンド伝導性が証明された (図 1.5)。Hall 起電力は波動関数の波数 k と磁場とのカップリングに起

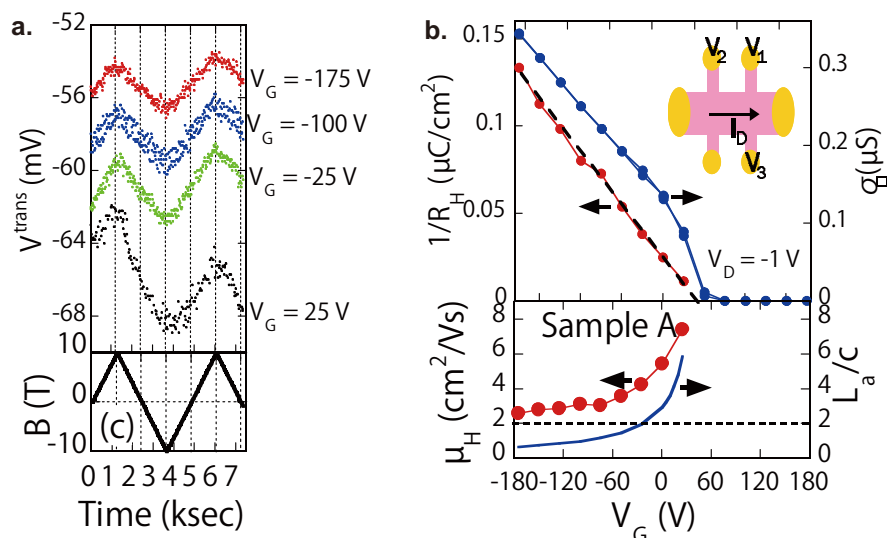


図 1.5 ルブレンの Hall 効果測定 [10]。a、外部磁場 B に対して Hall 起電力 V^{trans} が良く応答している。b、Hall 係数の逆数 $1/R_H$ (赤) とキャパシタンスから見積もられた電荷密度 (黒い点線) が一致していることから、バンド伝導性が確かめられた。

因して発生する。そのため波数 k が定義可能なコヒーレントな状態でなければ、Hall 起電力は自由電子モデルで予測される値よりもずっと小さくなる [24]。図 1.5b のように Hall 係数の逆数 $1/R_H$ と堆積したキャリア密度が一致することは、サイクロトロン半径以上の領域で非局在な伝導状態が実現していることの強い証拠である。また、2006 年には丸本・黒田らによるペンタセンの ESR 測定が報告されている [25]。ペンタセンに体積したキャリアの波動関数は 10 分子程度の範囲に分布しており、少なくともある程度電子分布の広がりを実現していることが示された。最近ではルブレン単結晶を用いて角度分解紫外光電子分光も行われており、ルブレンのバンド分散が実測されている。それにより、伝導方向である Γ 点-Y 点間で 0.4 eV のバンド分散があることが示されている [26]。このようにバンド状態の実現性が様々な方法で確認されている。

また、近年開発されている多数の有機半導体において、Hall 効果測定による電荷コヒーレンスの評価が行われており、複数の高移動度半導体で波動関数の非局在性が確認されている [27]。

ダイナミックディスオーダー

上に挙げたホッピング伝導やバンド伝導は、キャリアの波動関数が 1 分子に局在している場合と結晶の広い範囲で非局在している場合の極限である。統一的なモデルを用いて有機半導体の電気伝導を記述するためには、波動関数が数分子から数十分子に局在している中間状態を表現できるモデルが要求される。特に前述したペンタセンのように、不完全に波動関数が局在している場合には特に有用なモデルである (図 1.6)。

そのため現在では波動関数の局在・非局在性を仮定せずに、スーパーコンピュータを用いて伝導のシミュレーションを行う手法が取られている。この方法は 2006 年に Troisi ら [28] によって提案され、現在では Fratini [11] や石井 [29] らによって精力的に研究が行われている。これらのモデルではコンピュータを用いたシミュレーションにより移動度が予測され、モデル構築者によって詳細は異なるが、概要は

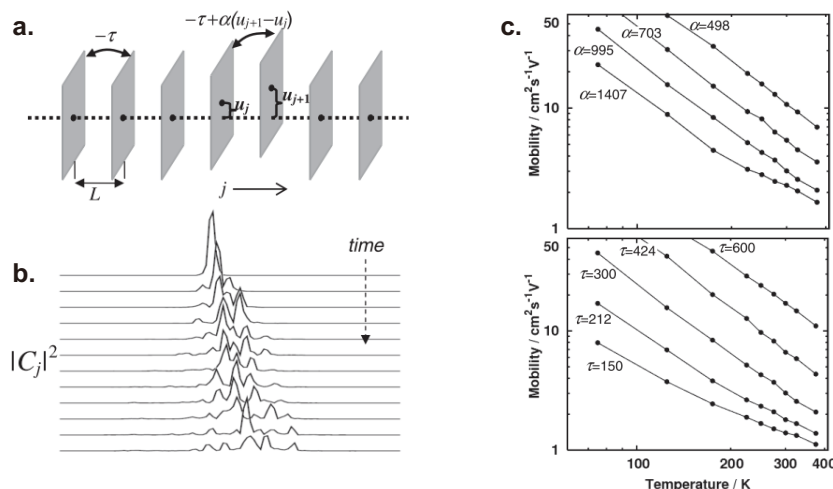


図 1.6 Troisi らによるペンタセンにおける移動度のシミュレーション [28]。a、ペンタセンの 1 次元モデル。トランスファー積分は隣接する分子間の変位 $j, j+1$ の変位、 $u_{j+1} - u_j$ に比例して変わるとした。平均位置におけるトランスファー積分を $-t$ (cm⁻¹)、トランスファー積分の変化率を α (cm⁻¹ Å⁻¹) とした。b、波動関数の時間発展。数分子に局在化していた波動関数が時間とともに拡散される。c、シミュレーションにより得られた移動度の温度依存性。

以下のものである。

Einstein モデルに基づいて結晶中分子にランダムで熱揺らぎを導入する。すると、隣接分子間のトランスファー積分 t は乱雑に乱れ、結晶の並進対称性が失われる (図 1.6a)。初期状態 ($t = 0$) における固有状態を求めると、半導体分子毎に多少異なるものの波動関数は数分子から数百分子程度に局在したものとなる。これは結晶ポテンシャルの対称性が下がるために生じたもので、Anderson 局在と同様の弱局在である。分子振動によりトランスファー積分が刻々変化する環境の下で波動関数の時間発展を計算すると、ポテンシャルの乱れが時間的に平均化されることで波動関数の非局在化が進む (図 1.6b)。この波動関数の非局在化のレートから移動度を計算すると、図 1.6c のような温度依存性を得る。モデルのバリエーションとして、分子内振動を取り込んだものや、Debye モデルのように分子振動のモードを取り込んだもの、再配列エネルギーを取り入れたもの等が存在する [29, 30]。

このモデルで示される移動度の温度依存性は高移動度有機半導体ではバンドモデルとおおよそ一致するが、経験的なパラメーターを用いて移動度をより正確に見積もることができる [11]。また、このモデルにより示された波動関数の局在化は、Troisi らによってダイナミックディスオーダーと名付けられ有機半導体の伝導を表す標準的なモデルの一つとなっている [28]。分子の熱揺らぎの周期は ~ 1 ps であり、これは有機半導体における一般的な電荷の運動量緩和時間 $\tau_p \sim 10$ fs に比べて 100 倍遅い。そのため、分子の熱揺らぎは電荷から見ればフォノンではなく静止した格子欠陥のように働く。この「動的な欠陥」は、分子の酸化還元に伴う再配列を仮定することなく電荷が局在化する過程を示している。また、波動関数に完全な非局在化を仮定することなく、移動度の負の温度依存性を示した例である。

この伝導モデルを用いた研究として、石井らは特に結晶構造のみを用いて有機半導体の本質的な移動度の予測を試みている (図 1.7) [29]。特にルブレンの計算では、分子力場を用いた分子動力学計算を行うことで、剛体分子についての分子振動を精密に記述し、移動度の温度依存性について妥当な温度依存性を示

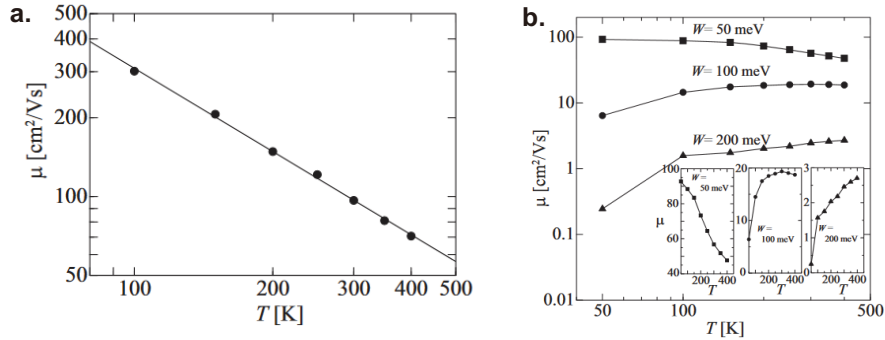


図 1.7 石井らによるペンタセンにおける移動度のシミュレーション [29]。a、本質的な移動度の温度変化。b、格子欠陥によるトラップの影響を含んだ移動度。トラップの深さ W を変えることで実際のペンタセンで測定され得る様々な温度依存性が再現されている。しかしながら、計算された移動度は実際に測定されるものより 10 倍程度高い。

すことに成功している。しかし、それでも移動度の絶対値は単結晶で実測されたものより 10 倍以上高く、有機半導体における伝導機構の理解の難しさが分かる。

1.2.2 トラップの寄与がある場合の移動度の温度依存性

実際の有機半導体には、結晶性の乱れに由来した多数のトラップ準位（局在準位）が存在する。トラップ準位はバンド端からの距離に応じて「浅いトラップ」と「深いトラップ」に分類される。深いトラップはバンド端から $k_B T$ よりも遠い局在準位である。この準位に捕らわれたキャリアは熱励起によってバンド状態に戻ることができず、電気伝導にはほとんど寄与しない。従って有機半導体に電流を流すためには深いトラップを全て埋める必要がある。一方でバンド端から $k_B T$ よりも近い局在準位は浅いトラップと呼ばれる。浅いトラップに局在したキャリアは熱励起により頻繁にバンド状態に戻ることができるため、伝導に寄与しやすい。低温では $k_B T$ が減少することから、トラップの影響が支配的である場合には移動度の温度依存性は正になる。

浅いトラップの密度が比較的小さい場合、伝導モデルは multiple trap and release (MTR) モデルで記述される。MTR モデルでは電荷は局在したトラップ準位と、バンド状態の間を繰り返し遷移することで伝導する。バンド状態における本質的な移動度を μ_0 、トラップにおける平均的な滞在時間を τ_{tr} 、トラップ間の平均的な移動時間を τ とすると、実際の移動度は

$$\mu = \mu_0 \frac{\tau}{\tau + \tau_{tr}} \quad (1.4)$$

で表される。 μ は高温では μ_0 に一致するが、低温の極限では $\tau \ll \tau_{tr}$ 、であり $\tau_{tr} \propto \exp(E_{tr}/k_B T)$ と表さる。このことから低温では熱活性的な温度変化を示す。

更にトラップの密度が増えれば、電荷はバンド状態に戻ることができずトラップ状態を連続的にトンネリングすることで移動する。この時の伝導モデルは、様々な深さの局在準位をホッピングする variable range hopping (VRH) モデルと呼ばれる。この時の温度依存性は $\mu \propto \exp(-(T_0/T)^{1/(1+d)})$ (d は次元) で表される。

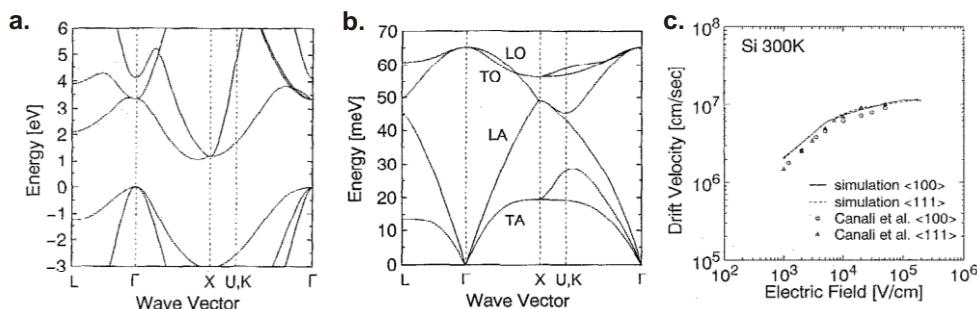


図 1.8 シリコンにおける伝導特性の予測 [33]。a、結晶構造から予測されたバンド分散と b、フォノン分散。c、バンド分散とフォノン分散を元にして得られたドリフト速度の電場依存性。

有機半導体のトラップに関する研究は国内外で多数報告されているが、例えばスピン自由度を用いた研究では、松井・長谷川らによる報告がある [12, 31, 32]。松井・長谷川らは FET により注入されたスピンを ESR で測定することで、伝導に寄与するキャリアのミクロなダイナミクスを測定した。局在スピンはトラップ間の遷移頻度が低いほど超微細相互作用の影響が強く表れ、ESR スペクトルのピークがブロードになる。ESR スペクトルの温度依存性を解析することでトラップ間を運動するキャリアの運動を明らかにした。また、キャリアがトラップに完全に凍結する低温で測定することでトラップの状態密度を示した。このように、ESR を用いたスピンドイナミクスの測定はキャリアの微視的なダイナミクスを観測することができる有用な手法である。

1.3 有機半導体の伝導の理解に向けた課題

有機半導体の伝導を理解する上での課題を無機半導体と比較して述べる。前節でも見てきたように有機半導体の伝導モデルを定める上で重要な指標となるのが移動度の温度依存性である。しかし、有機半導体の伝導モデルは明らかにされておらず、本論文で着目する高移動度有機半導体でも、高移動度が実現されている原理が十分に解明されているとは言えない。Hall 効果によりバンド伝導性が確かめられている有機半導体でも、サイクロトロン半径よりも大きい範囲で局在性を有している可能性が考えられ、既存の固体物理学の知識がどこまで適応できるかが定かでないためである。ダイナミックディスオーダーのモデルを使った場合でも、移動度の絶対値は完全には定まってははいない。また、ダイナミックディスオーダーのモデルでは各温度の移動度が長時間に渡るシミュレーションの結果として表れるので、温度変化の関数型を示すことも難しい。有機半導体では低温でトラップの影響が顕著になることも伝導機構の理解を困難にしている。高移動度半導体であるルブレンについても、150 K 以下では移動度が減少してしまい本質的な移動度の温度依存性すら明らかにされていない [21]。

一方で無機半導体では結晶構造からの移動度の予測は既に実現しており、少なくともバルクの伝導特性については概ね再現できている。図 1.8 はシリコンにおいて移動度の予測が行われた例である。結晶構造を元にしてバンド分散とフォノン分散を計算し、それを使って移動度の温度依存性が見積もられている。シミュレーションにより求められた値が実測値と良く一致しており、有機半導体で移動度の予測に苦勞している状況とは大きく異なっている (図 1.8c)。

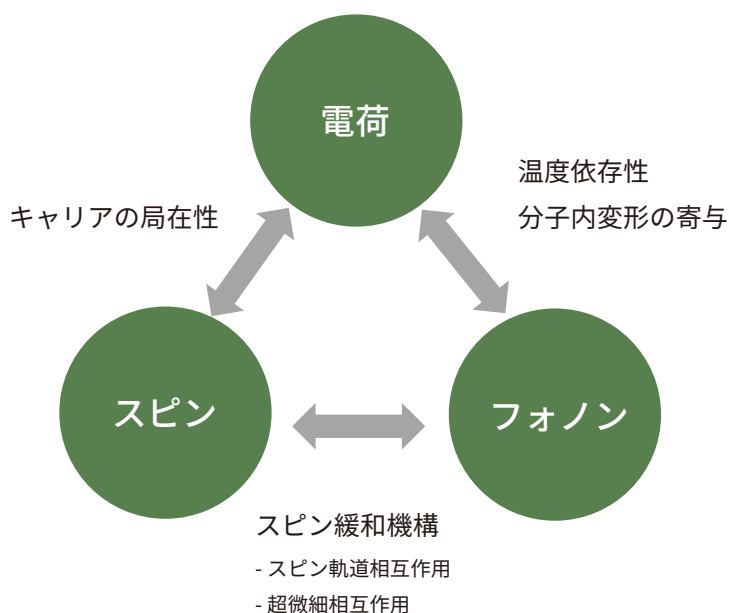


図 1.9 電荷・スピン・フォノンの相関。

このように有機半導体における伝導機構は、ダイナミックディスオーダーによるキャリアの局在化やトラップなど、考慮することが多く複雑である。この中でも本質的に伝導の理解を難しくしているのは、局在化の原因となっている分子の熱揺らぎや、分子自体の柔らかさである。分子の熱揺らぎは有機半導体の伝導特性を決定づけている主要因であり、現在ダイナミックディスオーダーなどのモデルを用いて積極的に議論されている。その上分子の柔らかさが、更に伝導をより難しくしている。低移動度の有機半導体では酸化還元に伴う再配列エネルギーという形で分子の変形が取り込まれている。しかし、高移動度半導体の伝導モデルとしてよく適用されるバンドモデルでは、分子が変形する効果を取り入れる方法は定まっていない。分子内の共有結合は分子間力と比較すると固く、半導体の電気伝導に寄与するほど変形はしないのではないかと一般には考えられるが、詳細が解明されている訳ではない。また、有機半導体自体が有している移動度の本質的な温度依存性と、トラップに由来する温度依存性との区別が難しく、モデルを構築する上での指標となる移動度の温度依存性のデータが得られていないことも課題となっている。

1.4 研究目的と概要

そこで本研究では高移動度有機半導体の単結晶に着目し、分子の変形や熱揺らぎと伝導の相関について研究を行った。高移動度半導体では波動関数が非局在化しておりキャリアがトラップの影響を受けづらいため、シンプルなモデルを用いて伝導機構の議論を行うことができる。また、実デバイスに应用される材料は高移動度半導体であるので、これらの材料で伝導機構を議論することは産業的にも有意義である。単結晶を実験に用いることは、半導体の本質的な伝導を議論する不可欠な要素の一つである。グレイン境界やトラップにおけるエネルギー障壁の影響を最小限に抑えることができる単結晶を用いなくては、本質的な移動度の温度依存性を測定することができないからである。

本研究では高移動度の単結晶有機半導体の電気伝導を理解するため、Hall 効果や ESR、移動度の温度

依存性などを測定する。そして、電荷やスピン・フォノンの関係を多角的議論することで、有機半導体の電気伝導について理解を深める。これによって分子振動やスピンの微視的なダイナミクスと、マクロな電気伝導を結び付けて理解することが可能になる。

2章では「分子間・分子内変形」と「輸送特性」の相関を議論する。単結晶 X 線構造解析から得られた結晶構造の圧力依存性と単結晶電界効果トランジスタから得られた移動度の圧力依存性の比較を行う。その結果から、「分子間の変位」と「分子内の変形」が伝導に及ぼす寄与について議論を行う。

3章では新規半導体である 3,11-didecyldinaphtho[2,3-*d*:2',3'-*d'*]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene (C₁₀-DNBDT-NW) の伝導機構や伝導特性を議論する。4章以降の実験では大面積単結晶の成膜性に優れる新規有機半導体 C₁₀-DNBDT-NW を対象として研究を行う。3章は4章以降でキャリアダイナミクスを研究する上での前提となる C₁₀-DNBDT-NW 議論を行う。また、本材料の低電圧におけるトランジスタ駆動についても述べ、応用にも適した材料であることを示す。

4章では有機半導体の「フォノン」と「電荷」、そして「スピン」の間に働く動的な相互作用を議論する。ESR を用いることで、C₁₀-DNBDT-NW 単結晶のスピンダイナミクスをミクロな領域で測定する。スピンの運動は電荷やフォノンと密接に結びついており、スピンの動きを通して電荷とフォノンの関係を覗き見ることが可能になる。スピンとフォノンの関係はスピン緩和機構という形で現れる。フォノンによるスピン緩和のダイナミクスを ESR スペクトルの温度依存性から明らかにする。そしてスピン緩和機構を明らかにすれば、電荷のダイナミクスをスピンを通して議論することが可能になる。フォノン散乱によるスピンの緩和時間 T_1 と、トラッピングによるスピンの緩和時間 T_2 を ESR を用いて独立に測定する。それぞれの温度依存性を用いて低温における移動度の本質的な温度変化や、トラップによるキャリアの局在性を議論する。

5章では「フォノン」である有機半導体の分子振動の直接的観測を試みる。すなわち、低周波ラマン分光を用いて、各振動モードを実測する手法の確立を目指す。そして、室温では分子間の振動モードだけではなく分子内の振動モードも励起されることを示す。また、分子内の振動モードについて結晶に加えた歪みとの相互作用を議論する。

第 2 章

ルブレ単結晶の圧力効果

前章で示したように有機半導体における電気伝導の特殊性は分子間力や分子自体の「柔らかさ」に起因する。本章では有機半導体を持つ「柔らかい」という性質に起因する伝導への静的な効果について議論する。すなわち、結晶内分子の相対的な位置関係や個々の分子形状の変化が、トランスファー積分や移動度に及ぼす影響を考察する。

2.1 背景・目的

有機半導体の伝導を特徴づけている「柔らかさ」は結晶に外力を印加した際の応答としても現れる。すなわち、有機半導体の結晶に外部から圧力を印加することで分子間の相対位置や分子の形状が大きく変わるため、圧力を用いて伝導特性を変化させることが可能である。分子の熱揺らぎが有機半導体の柔らかさによる動的な効果であるのに対して、この外圧への応答は分子の柔らかさによる「静的な効果」である。本研究では結晶構造と伝導特性を比較し、これらの相関をバンド伝導に基づいて理解することを目指した。そして、分子内の変形が実際に伝導に影響を及ぼしていることを示した。

有機半導体における圧力効果の研究は分子間相互作用を増加させる目的で以前から広く行われてきた。特に有機超伝導体の分野では顕著で、2008 年にはフラーレンをベースとした系 Cs_3C_{60} に 0.7 GPa を印加すると 38 K で超伝導転移することが報告されている [34]。しかし、複雑な分子形状を持つ有機半導体では、「圧力によって分子間距離が短くなり相互作用が増加する」といったシンプルなモデルだけで常に説明できる訳ではない。図 2.1 に示される単結晶ルブレの移動度がその例として挙げられる。この実験では圧力セルを用いて静水圧を印加し、単結晶 FET の伝導特性を評価している [35]。特性評価は単結晶を用いた四端子測定によるものであり、移動度は分子間の相互作用を反映したものである。しかしながら、測定された移動度の圧力依存性（図 2.1b）は圧力 p に対して非単調に応答しており、 $p > 0.6$ GPa の高圧領域では負の圧力依存性を示している。この移動度の負の圧力依存性は、分子間距離の減少という効果だけでは理解できず、この現象の理解は進んでいなかった。

本章では、移動度の負の圧力依存性について分子の回転や変形といった、これまでモデルに組み込まれて来なかった効果を用いて理解することを目指した。そのため、静水圧力下で単結晶 X 線回折測定を行い、結晶構造の圧力依存性を精密に想定した。そして、各圧力において単結晶 X 線構造解析と密度汎関数理論（DFT）によるバンド構造の計算を行い、有効質量を用いて結晶構造と伝導特性の相関を議論す

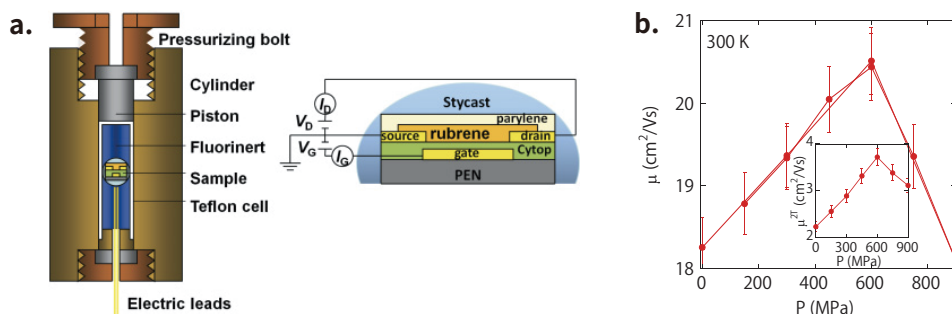


図 2.1 岡田らによる静水圧下における単結晶ルブレの移動度測定 [35]。a、移動度測定用圧力セル及びデバイス構造。b、測定された移動度の圧力依存性。移動度は四端子測定により求められており、ゲート絶縁膜のキャパシタンスは事前に別基板で圧力依存性が測定されている。この測定では各圧力で温度を変化させており、エラーバーは温度依存性測定前と測定後の差を表す。また、加圧中と減圧中に移動度測定は行われており、重ね合わせてプロットされている。インセットは二端子測定により求めた移動度である。

る。結晶構造の圧力依存性と、以前岡田らにより図 2.1a の装置で測定されていた移動度の圧力依存性 (図 2.1b) [35] を比較することで、結晶構造と移動度の相関について知見を深めることに成功した。

2.2 実験

2.2.1 試料作製

X 線単結晶構造解析用のサンプルとして大きさ $300\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$ 程度のルブレ単結晶を用いた。Physical vapor transport (PVT) 法を用いて作製したルブレ単結晶は、キャリア伝導がバンド的なものであると既に明らかされている [23]。また、 $15\text{--}40\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の非常に高い移動度が測定されており [5]、有機半導体のバンド的な伝導を研究するために適した材料である。更にルブレは高移動度半導体の中では単結晶構造解析を行いやすい材料でもある。PVT 法によって、ルブレ単結晶は高い結晶性を保ったまま厚さ数 μm まで結晶成長させることが可能である。X 線回折のピークを感度良く得るためには 10^3 分子層程度の膜厚があることが好ましく、ルブレはこの条件を満たす単結晶を得やすい。また、ルブレは高移動度有機半導体の中で、比較的格子定数の異方性が少ない点でも圧力下での XRD 測定に適している。次節で詳しく述べるが、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いて XRD 測定をする場合、格子定数に応じて X 線の波長を調整する必要がある。このとき格子定数に異方性が大きい材料では波長の選択が困難になる。

2.2.2 単結晶構造解析

高移動度の有機半導体は薄い板状の単結晶を形成する傾向があり、X 線単結晶構造解析では回折強度が得られにくい。更に有機半導体の結晶は格子定数が大きく、回折スポットが狭角側に集まる。そのため、測定には高い輝度の X 線と分解能の高いイメージングプレートが必要である。そこで本研究では

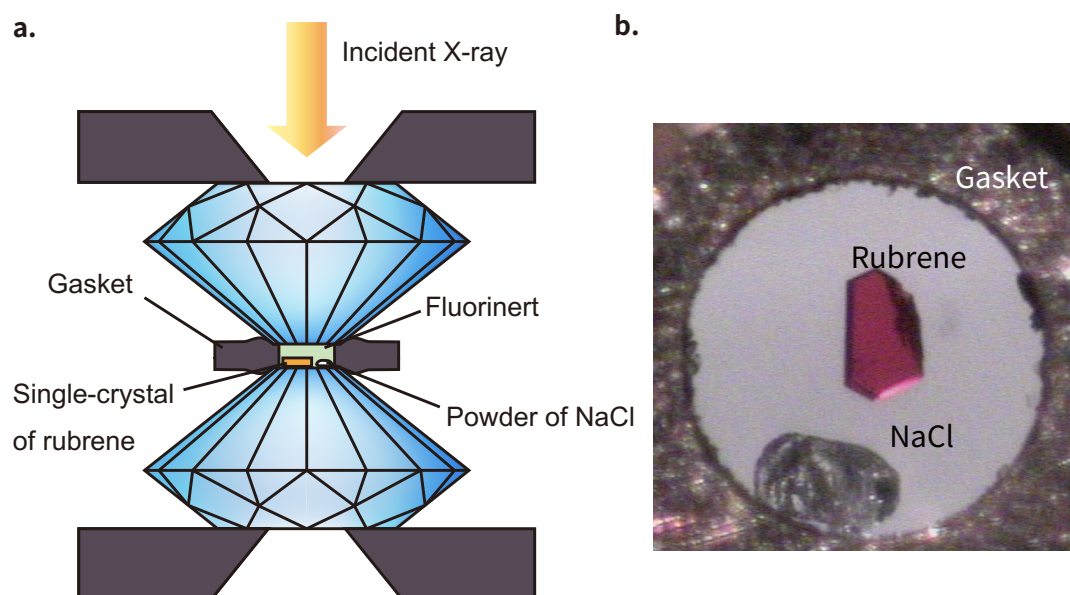


図 2.2 静水圧下における単結晶 XRD。a、DAC の構造。DAC のサンプルスペースに単結晶ルブレンと圧力測定用の NaCl 粉末を封入している。サンプルスペース内は Fluorinert FC77 で満たされており、結晶に静水圧を印加することが可能である。b、DAC を入射 X 線側から撮影した写真。赤い結晶はルブレン、下部にある透明な結晶は NaCl の粉末（多結晶）である。

SPring-8 の単結晶構造解析用のビームラインである BL02B1 にて実験を行った。DAC を用いた X 線単結晶構造解析で高精度の結晶構造を得るためには、X 線波長の選択が重要になる。通常単結晶構造で用いる銅 K α 線源 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) を用いた場合、高次の回折ピークがガasket や DAC 自体に遮られてしまい、高精度に構造精密化をする際に問題となる。逆にあまりに短波長の X 線を用いてしまうと、格子定数や熱振動の大きい有機半導体ではピーク分離が困難になり、これも精度が低下する原因になる。本実験では X 線源として通常の構造解析よりも波長が短い $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$ の X 線を用いた。この波長はモリブデン K α 線源 ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) と同程度であり、広く用いられている銅 K α 線源のおよそ半分の波長である。Bragg の式を考えると回折角は $2\theta = 2 \arcsin(\lambda/2d_{hkl})$ と求まり、銅 K α 線源を用いた場合よりも約 2 倍高次のピークまで測定が可能になる。

圧力を印加するための DAC(図 2.2) は、有機半導体の結晶構造解析に最適化したものを株式会社リガクと共同開発した。一般に用いられている DAC は、50 GPa 程度の高い圧力を印加するためのものであり、圧力を微調整することが難しい。岡田らの論文 [35] で述べられている移動度の変化は、1 GPa 以下の低い圧領域で生じた現象であるため、0.1 GPa 単位の微小な圧力調整が要求される。そのため本研究で用いた DAC ではダイヤモンドの底面が広くデザインされている。圧力 p は面積 S と外圧 F を用いて $p = F/S$ で表されるので、底面積の広い DAC を用いることで、従来と同様の力 F を加えた場合でも細かく圧力を変化させることができるようになった。DAC のサンプルスペースは、直径 0.7 mm、高さ 0.5 mm、窓の角度は 90° となるように設計されている。

静水圧を加えるための圧力媒体として、4.7 GPa まで静水圧性を保つことができる [36] フロリナート (Fluorinert FC-77、図 2.3) を用い、高圧下でも均一に圧縮ができるよう努めた。印加された圧力はルブ

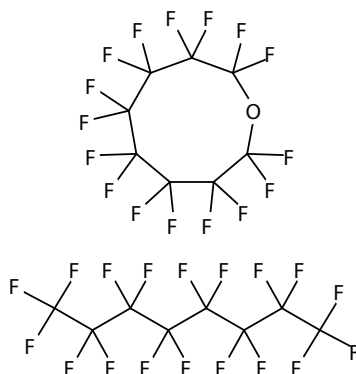


図 2.3 Fluorinert FC-77 の分子構造。

レンと共に DAC 内に封入した NaCl 結晶の格子定数 [37] から求めた。NaCl は様々な圧力と温度における単位格子の体積変化が精密に報告されており、圧力を測定するために用いられる標準的なサンプルの一つである。

結晶構造は構造解析プログラムである SHELXS を用いて直接法により解析した。直接法では少数の回折ピークをもとにして原子配置を定めているので実際の結晶構造に対してかなりの誤差を持つ。そこで、SHELXL-97 を用いてフルマトリックスの最小二乗法による構造精密化を行った。ただし、広角側のピーク情報が欠落しているため、水素原子の座標については炭素原子に対して固定 (AFIX) している。また、DAC を用いた XRD では結晶を回転させられる角度が制限されているため、等方性温度因子を用いた精密化を行っている。

2.3 DFT 計算による結晶構造からの伝導特性の見積もり

2.3.1 有効質量の圧力依存性

単結晶のルブレンについては、Hall 効果測定や移動度の温度依存性からキャリアがバンド的な伝導をしていることが報告されている。そこで本論文では、バンド理論に基づいて結晶構造から伝導特性を説明することを試みる。バンド理論では移動度 μ は素電荷 e と有効質量 m^* 緩和時間 τ_p を用いて、 $\mu = e\tau_p m^{*-1}$ と表される。結晶中原子の座標は熱振動により常に変化しているが、その平均座標をもとにして有効質量は計算される。それゆえ有効質量は圧力に対しての結晶構造の静的な応答を表現する伝導パラメータだと言える。

移動度と有効質量を比較することで、圧力下における結晶構造と伝導特性の相関を議論する。ただし、移動度は有効質量のみでなく、緩和時間やトラップの影響を受けることに注意しなければならない。分子の熱揺らぎによって結晶中ポテンシャルの並進対称性が低下し、伝導キャリアは散乱やダイナミックディスオーダーによる局在化の影響を受ける。また、格子欠陥といった空間的に非周期的な対称性の低下もキャリアの散乱やトラッピングを引き起こす。それら、空間的・時間的な対称性の低下の効果は定量化が困難であるため本章では定性的な議論に留める。散乱やトラップの効果は 4 章、分子振動については 5 章でより詳細に議論する。

有効質量は二階のテンソルであり、正孔の伝導を記述する際には荷電子帯のバンド端を二次近似することと得られる。すなわち荷電子帯のバンド分散を波数 \mathbf{k} の関数として $E(\mathbf{k})$ と表すと、有効質量 m^* は

$$m^{*-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}^2} = \frac{1}{\hbar^2} \left[\frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right] (i, j = x, y, z) \quad (2.1)$$

で与えられる。

得られた結晶構造をもとにして、バンド分散を計算し、二次関数でフィッティングすることによって有効質量を求めた。バンド分散は Gaussian 09 を用いた DFT 法により、三次元周期境界条件下で計算を行った。有機半導体では単位胞中の原子の数が非常に多い（ルブレンの場合 280 個）ため、周期境界条件によるバンド分散の計算には無機半導体の場合に比べて非常多くの計算コストが掛かる。そのため有機半導体の場合、より計算量の少ない強束縛近似やトランスファー積分の値のみを用いて伝導を議論することも多い。しかし、強束縛近似を用いてバンドを見積もる場合には、最近接以外の分子間におけるトランスファー積分の寄与や最高被占軌道（HOMO）とその一つ下の準位である HOMO-1 間の相互作用を正確に考慮する必要がある。これらの複雑さを回避するため本研究では、周期境界条件の下で直接的にバンド分散を計算した。計算には東京大学のスーパーコンピュータである Yayoi (SR16000) を用いた。計算では基底関数として 6-31G(d)、汎関数として PBE/PBE を用いた。

有効質量テンソルは計算されたバンド分散のバンド端近傍を二次関数でフィッティングし求めた。ルブレンの場合バンド端は Γ 点であり、フィッティングのサンプル点として Γ 点近傍の 5×5 点を用いた。フィッティング関数として、二次関数

$$f(k_x, k_y, k_z) = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{1}{2} M_{xx} k_x^2 + \frac{1}{2} M_{yy} k_y^2 + \frac{1}{2} M_{zz} k_z^2 + M_{xy} k_x k_y + M_{yz} k_y k_z + M_{zx} k_z k_x \right) \quad (2.2)$$

を用いると有効質量テンソルが

$$m^{*-1} = \begin{bmatrix} M_{xx} & M_{xy} & M_{zx} \\ M_{xy} & M_{yy} & M_{yz} \\ M_{zx} & M_{yz} & M_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

と表される。これは $f(k_x, k_y, k_z)$ について (2.1) 式の微分を実効すれば直ちに確かめられる。得られた有効質量テンソルを対角化することで、主軸方向に対する有効質量 m_x^* 、 m_y^* 、 m_z^* を得る。

2.3.2 トランスファー積分の計算

前節で述べた通り、有効質量は結晶構造とマクロな伝導を結び付けるパラメータとして非常に有効である。有効質量には、隣接分子間の HOMO 間相互作用だけでなく、非最近接分子間の相互作用や異なった準位の軌道間相互作用、格子定数の変化等の要素が内包されているためである。従って有効質量は結晶構造の静的な変化に対しては移動度と直接的に比較できることが期待できるが、逆に有効質量には多くの要素が含まれているために伝導特性を決定づけている要因を特定するのが難しいという問題もある。

電気伝導を分子間における軌道の相互作用という観点から考察する場合、トランスファー積分が有用である。トランスファー積分は有機半導体ではバンド伝導を記述する強束縛近似だけでなく、ホッピング伝導の記述モデルであるマーカス理論においても移動度を決定づける重要なパラメータである。ルブレんに

については、バンド的なキャリア伝導が実現していることが確かめられているので、ここでは強束縛近似におけるトランスファー積分について記述する。

強束縛近似はブロッホ関数を孤立分子における軌道の和として近似する手法である。その仮定から、波動関数が分子や原子に比較的局在している準位を記述する場合に適しており、価電子帯や伝導体の最低準位状態について少ない計算量である程度正確に表現できることが知られている。1.1 節で述べたように多くの有機半導体は p 型として動作し、伝導は価電子帯の正孔によるものであるため、トランスファー積分は有機半導体の伝導を考察する上で重要な指標となる。

まず、トランスファー積分の定義や有効質量との関係について述べる。有機半導体中の電子に対するハミルトニアンを \hat{H} 、結晶中の各格子点 R_i ($i = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots$) に存在する分子が孤立系であると考えたときの HOMO の状態ベクトルを $|i\rangle$ とする。 $|i\rangle$ を基底とするとハミルトニアン各成分は、

$$\epsilon_i = H_{ii} = \langle i | \hat{H} | i \rangle \quad (2.4)$$

$$t_{ij} = H_{ij} = \langle i | \hat{H} | j \rangle \quad (2.5)$$

と表される。ここで、 \hat{H} の対角項 ϵ_i は分子 i のサイトポテンシャル、非対角項 t_{ij} は分子 i と分子 j 間のトランスファー積分と呼ばれる。分子の波動関数 $|i\rangle$ は分子のごく近傍以外ではほぼ 0 であるので t_{ij} は多くの場合隣接分子間でのみ議論される。

この定義だけではトランスファー積分の物理的な意味を掴みづらいので、理解のためもう一段階近似を進める。 \hat{H} は分子が多数集合してできた結晶のハミルトニアンであるが、有機半導体は分子間力によって弱く結合しているため分子間の相互作用は HOMO 準位のエネルギー E_{HOMO} に対して十分小さいだろう。従って、 $\hat{H} |i\rangle \sim E_{\text{HOMO}} |i\rangle$ という近似が成り立つ。有機半導体の HOMO 準位は多くの場合 $E_{\text{HOMO}} \sim -5$ eV 程度であることが知られている。この近似を用いるとトランスファー積分は

$$t_{ij} = \langle j | \hat{H} | k \rangle \quad (2.6)$$

$$\sim \langle j | E_{\text{HOMO}} | k \rangle \quad (2.7)$$

$$= E_{\text{HOMO}} \langle j | k \rangle \quad (2.8)$$

$$\sim -5 \text{ eV} \langle j | k \rangle \quad (2.9)$$

と表される。ここで、 $\langle j | k \rangle = \iiint \phi_j \phi_i d\mathbf{r}^3$ は重なり積分と呼ばれ、軌道間の重なりを表す。また、 ϕ_i は状態ベクトル $|i\rangle$ に対応する波動関数である。このように考えるとトランスファー積分は軌道同士の重なりによって由来するエネルギー的な相互作用であると理解しやすい。

続いて、トランスファー積分と有効質量の関係を強束縛近似の下で述べる。簡単のため、有機半導体の結晶構造は図 2.4 のような単純な herring-bone 構造だと仮定する。Herring-bone 構造は本論文で議論するルブレや 3,11-didecyldinaphtho[2,3-*d*:2',3'-*d'*]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene (C₁₀-DNBDT-NW) が取る結晶構造である。また、トランスファー積分は最近接 6 分子間に対してのトランスファー積分、 t_1 と t_2 についてのみ考える。強結合近似により荷電子帯のバンド分散を求めると、

$$E(k_x, k_y, k_z) = 2t_1 \cos ak_x \pm 4t_2 \cos \left(\frac{ak_x}{2} \right) \cos \left(\frac{bk_y}{2} \right) \quad (2.10)$$

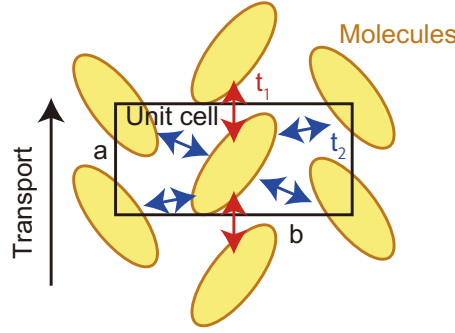


図 2.4 **Herring-bone** 構造におけるトランスファー積分。有機半導体の代表的な結晶構造である herring-bone 構造と、定義されるトランスファー積分を示した。黄色い楕円は有機半導体分子、黒い枠は単位胞を表す。伝導方向の格子定数は a 、垂直方向は b である。トランスファー積分は伝導方向に隣接する分子に対して t_1 、斜め方向に隣接する分子に対して t_2 と定義した。

を得る。故に、 Γ 点において有効質量は (2.1) 式より、

$$m_a^{*-1} = \frac{a^2}{\hbar^2} (2t_1 + |t_2|) \quad (2.11)$$

と求まる。すなわち、緩和時間が一定であるという条件の下で単純化すると、移動度 μ と有効質量 m^* 、トランスファー積分 t の間には $\mu \propto m^{*-1} \propto a^2 t$ の関係がある。特に t_1 は t_2 の 2 倍の寄与が有り、なおかつ符号も重要な意味を持つことが分かる。

次にトランスファー積分を DFT 法によって計算する方法の詳細を述べる。トランスファー積分を簡便に計算する方法として、ダイマーのエネルギー分裂幅をそのまま用いる手法がある。等価な 2 分子からなるダイマー、すなわち何らかの対称操作によって 2 分子を入れ替えることが可能な場合には、ダイマーの結合状態と反結合状態のエネルギー差 ΔE から、

$$t_{ij} = \frac{\Delta E_{ij}}{2} \quad (2.12)$$

によってトランスファー積分を求めることができる。しかしながら、この方法では 2 つの分子が等価でない場合にトランスファー積分を大きく見積もってしまうことが知られている [38]。また、一般には $|i\rangle$ と $|j\rangle$ は直交しないため、(2.5) 式においてポテンシャルエネルギーの基準点にあるエネルギー ΔV だけずらす ($\hat{H} \rightarrow \hat{H} + \Delta V$) と t_{ij} は $\Delta V \langle i|j\rangle$ 変化してしまうという問題がある [3]。

これらの問題を解決するため、Löwdin の対称変換法によって元の分子軌道の性質をできる限り保ったまま非直交基底 $|\tilde{i}\rangle$ を直交基底 $|i\rangle$ に変換する手法が取られている [39]。非直交基底でのサイトポテンシャルとトランスファー積分を ϵ_i 、 t_{ij} の代わりに

$$\tilde{\epsilon}_i = \langle \tilde{i} | \hat{H} | \tilde{i} \rangle \quad (2.13)$$

$$\tilde{t}_{ij} = \langle \tilde{i} | \hat{H} | \tilde{j} \rangle \quad (2.14)$$

とし、 $|\tilde{i}\rangle$ と $|\tilde{j}\rangle$ の重なり積分を $S_{ij} = \langle \tilde{i} | \tilde{j} \rangle$ とすると、直交基底に対するトランスファー積分は

$$\tilde{t}_{ij} = \frac{2\tilde{t}_{ij} - (\tilde{\epsilon}_i - \tilde{\epsilon}_j) S_{ij}}{2(1 - S_{ij}^2)} \quad (2.15)$$

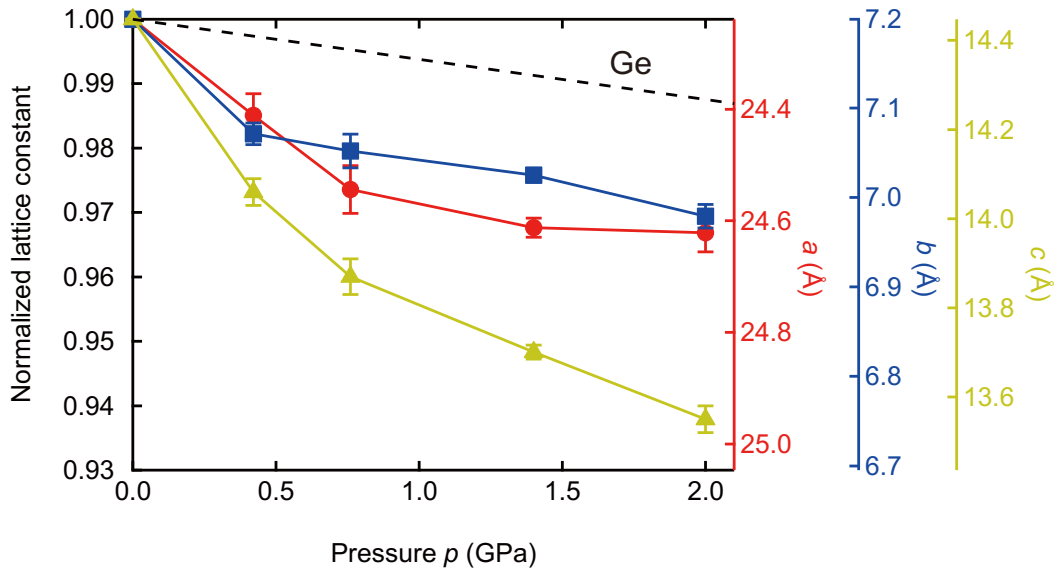


図 2.5 ルブレ単結晶 XRD により測定した格子定数の圧力依存性。b 軸は先行研究 [35] における移動度測定方向、c 軸はチャンネル垂直方向、a 軸は面外方向を指す（結晶軸の詳細な向きについては図 2.6 を参照）。左軸は常圧での格子定数を 1 と規格化したときの変化 a/a_0 、 b/b_0 、 c/c_0 を表している。右軸は各圧力における実際の格子定数を表している。また、参考として無機半導体であるゲルマニウムの格子定数の変化 [40] を黒い破線で表した。ゲルマニウムの格子定数は、参考文献 [40] 中で示されている単位胞の体積について立方根を取ることで求めた。

と表される。

実際の計算においては、Gaussian 09 を用いて、まず隣り合った位置 \mathbf{R}_1 および \mathbf{R}_2 に孤立するモノマー分子の電子状態、及びそれら 2 分子からなるダイマーの電子状態が共存する状態での状態ベクトルを DFT 計算により求めた。基底関数としては 6-31G(d)、汎関数としては PBE/PBE 交換相関汎関数を用いた。その後、Gaussian 09 から出力されたそれぞれのモノマーの分子軌道ベクトル $|\tilde{i}\rangle$ 、 $|\tilde{j}\rangle$ と、ダイマーに対する Fock 行列および重なり行列を用いて、 $\tilde{\epsilon}_i$ 、 \tilde{t}_{ij} および S_{ij} を計算し、最終的に (2.15) 式を用いてトランスファー積分を計算した。

2.4 結晶構造と移動度の相関

2.4.1 静水圧下における結晶構造

まず、単結晶 X 線構造解析によって得られたピーク位置から、格子定数の圧力依存性を求めた。図 2.5 はルブレ単結晶の格子定数 a 、 b 、 c を、それぞれ圧力に対してプロットしたものである。結晶軸の向きは図 2.6 で図示している。格子定数は 2.0 GPa の圧力印加により、 a 軸及び b 軸は常圧と比較して約 3–4 %、 c 軸においては 6–7 % 減少した。図 2.5 ではゲルマニウムの格子定数の圧力依存性を比較としてプロットしている。特に低圧領域ではルブレの格子定数変化率はゲルマニウムと比較して非常に大きく、2.0 GPa においても、3–5 倍程度の変化率があることが分かる。

格子定数変化の異方性については、単位胞中分子のパッキングの変化から理解することができる。図

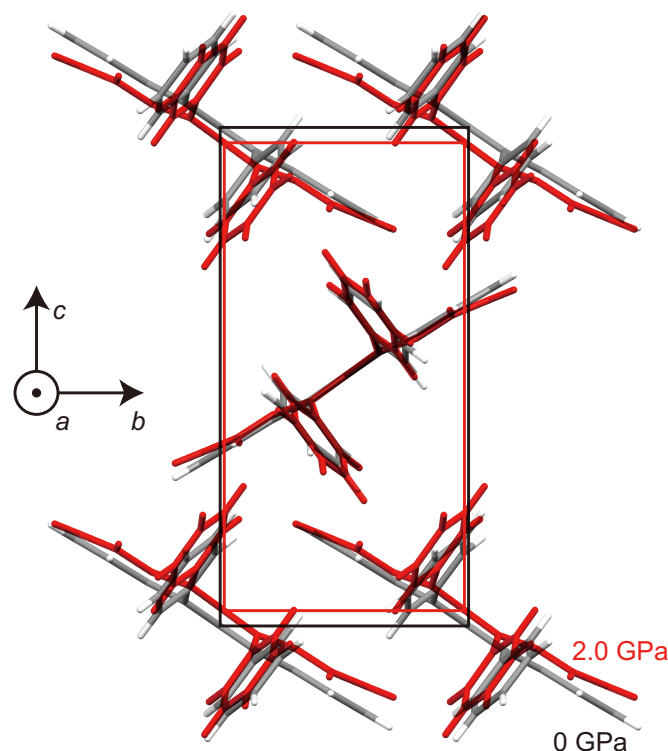


図 2.6 常圧（黒）及び 2.0 GPa（赤）におけるルブレンの結晶構造。黒と赤の枠はそれぞれ常圧と 2.0 GPa での単位胞を表す。

2.6 は 0 GPa 及び 2.0 GPa における結晶構造を重ねて表したものである。この図を見ると結晶中において、ルブレン分子は herring-bone 構造を取っており、 a 軸方向、 b 軸方向には分子が平行に積み重なっているが、 c 軸方向には分子が角度を持って堆積していることが分かる。 a 、 b 軸方向の圧縮に対しては分子が平行を保ちながら距離を縮める必要があるが、 c 軸方向の圧縮に対しては分子が回転することによってより容易に縮むことができる。そのため c 軸方向では他の軸方向と比較して弾性率が小さくなったのだと考えられる。実際、図 2.6 で 0 GPa と 2.0 GPa の結晶構造を比較すると、周囲の 4 分子が a 軸に沿って反時計回りに回転しており、それと共に単位格子も縮んでいる様子が分かる。

更に詳しく図 2.6 の中心分子を観察すると、分子パッキングだけでなく個々の分子自体にも変形が生じていることが分かる。特に側鎖であるフェニル基の位置の変化やテトラセン骨格の屈曲が顕著である。分子の重心間距離だけでなく分子の回転や分子の変形等、結晶構造の複雑な変化が生じている。これは有機半導体が複雑な形状を持った分子の集合体であることに起因する性質で、等方性の高い原子の集合である無機半導体とは大きく異なる点である。

2.4.2 結晶構造と伝導特性の相関

次に圧力下における伝導特性と結晶構造の関係について論じる。ここで PVT 法により作製されたルブレン単結晶は図 2.6 における bc 面が伝導面となることに注意する。これに対して a 軸方向はトランジスタの伝導面に対して垂直な方向で伝導への寄与はほとんどない。また、 bc 面内においても b 軸方向に平

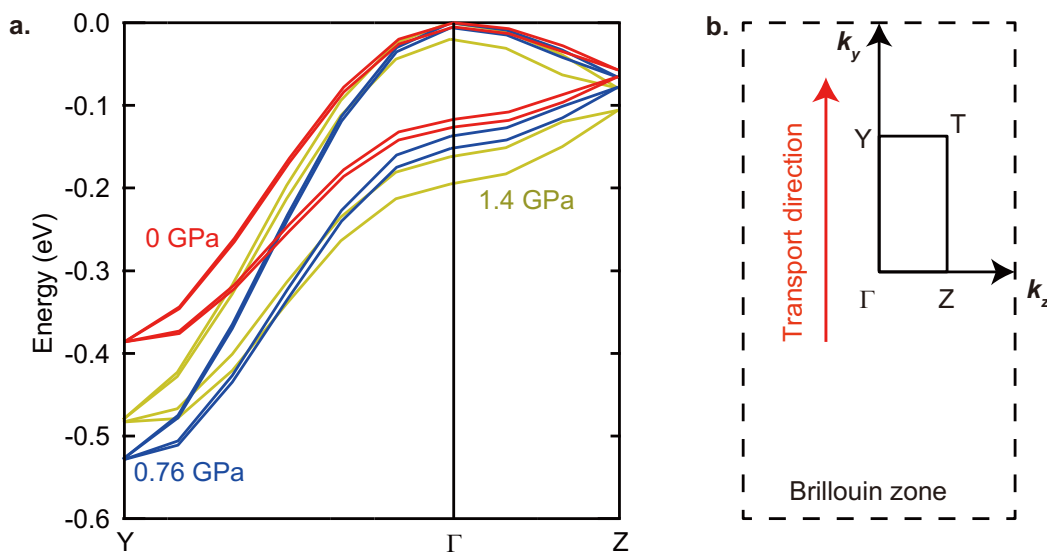


図 2.7 圧力下におけるルブレのバンド分散。a、HOMO 由来結晶軌道のバンド分散。伝導面である bc 面内について Gaussian 09 を用いてバンド計算を行った結果。赤、青、黄色の実線はそれぞれ常圧、0.76 GPa、1.42 GPa におけるバンド分散を表している。エネルギーの基準点は荷電子帯上端とした。b、ルブレ (orthorhombic 構造) の第一ブリルアンゾーンと臨界点。臨界点は逆格子空間上において、 $\Gamma = (0, 0, 0)$ 、 $Y = (0, \pi/b, 0)$ 、 $T = (0, \pi/b, \pi/c)$ 、 $Z = (0, 0, \pi/c)$ と定義される。

行にスタックするルブレ分子間では電荷の移動が起こりやすく、移動度の角度依存性を測定したとき b 軸方向で最も高移動度であることが知られている [38]。図 2.1 で測定された移動度も b 軸方向のものであり、本研究でも伝導特性において特に重要である b 軸方向の伝導特性に注目して議論することとする。

図 2.1b で紹介したルブレにおける移動度の圧力依存性では、0.6 GPa 以下の低圧領域で加圧に従って移動度が単調増加し、0.6 GPa 以上の高圧領域では加圧に従って移動度が減少するという非単調な圧力依存性が測定されている。低圧領域において移動度の増減率 $d\mu/dp$ が無機物半導体の場合の 10 倍程度であるのも特徴的であるが、特に高圧領域における移動度の減少は結晶中の隣接分子の接近だけでは説明できない現象である。結晶構造に図 2.6 で見たような複雑な変化が生じる分子性固体に特徴的な性質であると言えるだろう。

移動度の非単調な変化の原因を調べるため、単結晶 X 線構造解析により得られた結晶構造に基づいて、DFT 計算により各圧力におけるバンド分散を計算した (図 2.7a)。バンド分散において図 2.7b に示すように、 Γ 点は逆格子空間上の原点であり、X、Y、Z 点はそれぞれ逆格子空間上において a 、 b 、 c 軸方向へ距離 π/a 、 π/b 、 π/c だけ離れた点である。ここでは特に b 軸方向の伝導を議論するため、 Γ –Y 間でのバンド分散が重要である。 Γ –Y 間でのバンド幅を求めると、常圧では 0.386 eV であったものが 0.76 GPa で 0.528 eV まで約 37 % 増加している。更に高圧領域では 1.4 GPa において 0.483 eV にバンド幅が減少している。このことは移動度が 0.6 GPa 以下の低圧において圧力印加につれて増加し、高圧では減少したという傾向と定性的に一致する。

計算されたバンド分散をもとに正孔に対する有効質量の逆数 m_b^{*-1} を求めた (図 2.8a)。有効質量は a 、 b 、 c 軸方向に主軸を取り、 b 軸方向で最も小さな値 $m_b^{*-1} = 0.98 m_e$ を取っている。これは b 軸方向に測定される移動度が最も高いこととよく一致している。図 2.8a では移動度の圧力依存性 μ/μ_0

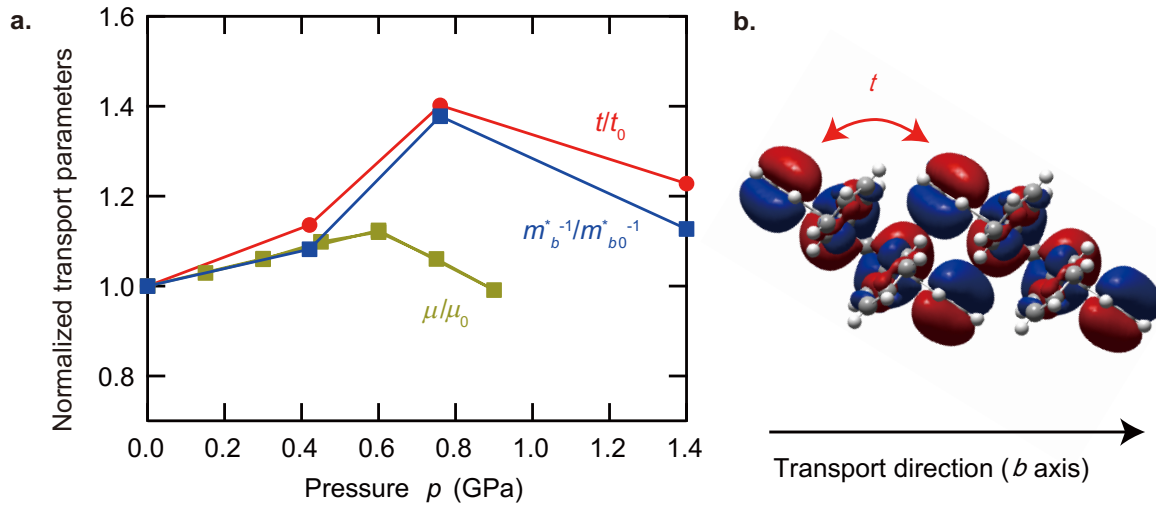


図 2.8 移動度、有効質量の逆数、トランスファー積分の圧力による変化。黄色で表された点は、岡田らによって測定された移動度の圧力依存性を表す。これは図 2.1b を再編集したものである。青い点は DFT によって得られたバンド分散 (図 2.7) の二次関数フィッティングから計算された有効質量の逆数 m_b^{*-1} を表す。

($\mu_0 = 18.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) と有効質量の逆数の圧力依存性 m_b^{*-1}/m_{b0}^{*-1} を比較した。増減率の絶対値は高压領域において差があるものの、低压領域で増加し高压領域で減少するという定性的な振る舞いは良く一致している。特に $p < 0.6 \text{ GPa}$ では移動度の変化が有効質量によって非常に良く記述できている。

それでは複雑な変化を示している結晶構造について、どのような変化が移動度に大きく寄与しているのだろうか。図 2.6 で既に議論したように、圧力下においては格子定数や分子の回転といった「分子間の相対位置の変化」だけでなく「分子内の形状の変化」も同時に生じている。以下では移動度を変化させる要因として「分子間の相対位置の変化」だけでなく「分子内の形状の変化」の要素に分離し、それぞれの寄与について個別に考察を行う。また、高压領域における有効質量の逆数 m_b^{*-1} と移動度 μ の増減傾向の差は有効質量以外の要素——すなわち分子振動やディスオーダーに由来するものであると考えられるが、これらの効果は 2.4.5 節で議論する。

結晶中の細部の構造と伝導特性の比較を取るため、伝導方向に隣接する 2 分子 (図 2.8b) のトランスファー積分の計算を行った。得られたトランスファー積分は図 2.8a に赤い点で示されている。この図を見ると有効質量の変化はトランスファー積分 t の変化による寄与がほとんどであることが分かる。(2.11) 式で考えてみると、ルブレンの場合には常圧で $t_1 = 82.5 \text{ meV}$ 、 $t_2 = 15 \text{ meV}$ と計算されることから t_2 の有効質量への寄与がほとんどないのは自然な結果である。また、(2.11) 式では格子定数の変化自体が 2 乗で寄与することを表しているが、移動度の増減傾向という現象への本質的な寄与は見られていない。これは格子定数の 2 乗、この場合 b^2 の変化に対して Slater 関数 ($r^\alpha \exp(-\kappa r)$) 的に変化する分子軌道の相互作用の収束速度が速いためであろうと考えられる。

ルブレンの伝導特性を定めている 2 分子 (図 2.8b) 間のトランスファー積分の変化をより詳細に議論する。各圧力における 2 分子間のトランスファー積分について、回転等を含む「分子の相対位置の変化」の寄与と「分子内の形状変化」の寄与の 2 要素に分けて考える。「分子の相対位置の変化」の寄与は、分子

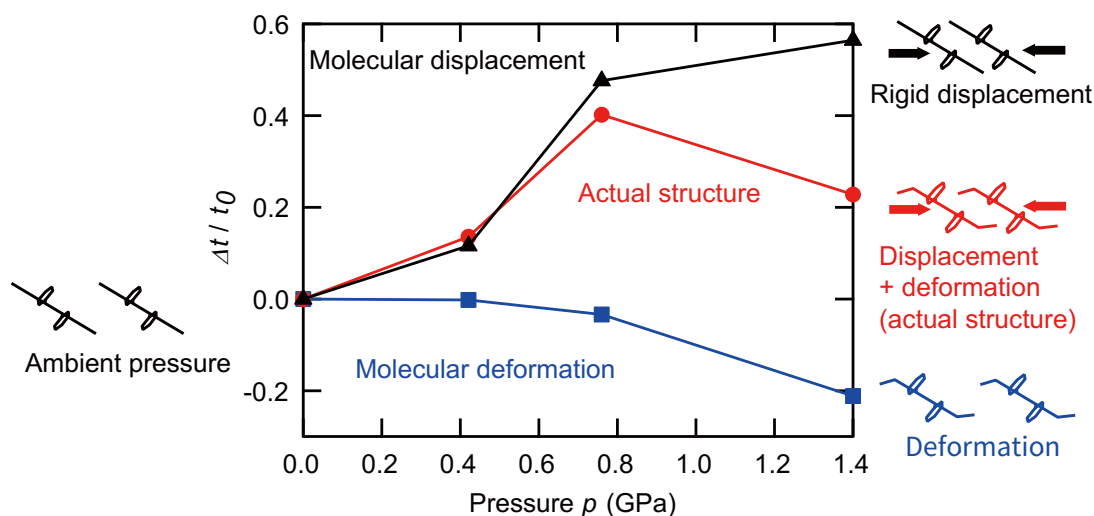


図 2.9 b 軸方向に隣接するルブレノ 2 分子間におけるトランスファー積分の増減率。赤い点は実際の結晶構造における増減率、黒い点は分子間相対位置の変化による寄与、青い点は分子変形の寄与を表す。

の形状は大気圧の構造のままで、分子の相対位置のみを変化させた仮想的な構造を用いることで見積もった。また、「分子内の形状変化」の寄与は、分子の相対位置は常圧のままで分子の形状のみを変化させた仮想的な構造を用いることで計算した。得られたトランスファー積分は図 2.9 に示している。図中の赤い点は実際のトランスファー積分の変化、すなわち図 2.8 の $\Delta t/t_0$ を $\Delta t/t_0 - 1$ の形で原点にシフトして表示したものである。そして黒い点は「分子の相対位置の変化」の寄与、青い点は「分子内の形状変化」の寄与を表している。「分子の相対位置の変化」の寄与は圧力に対して単調に応答し、特に $p > 0.74$ GPa の高圧領域で飽和するような傾向が見られる。一方では「分子内の形状変化」の寄与は $p < 0.74$ GPa での変化は緩やかであり、 $p > 0.74$ GPa で大きく減少している。そして実際のトランスファー積分はこれら「分子の相対位置の変化」の寄与と「分子内の形状変化」の寄与の和として表される。次節からはそれらの効果が結晶のどのような変化に由来するものであるのかを、より詳細に考察していく。

2.4.3 分子の相対位置とトランスファー積分の関係

まず b 軸方向にスタックするルブレノ 2 分子の位置関係の圧力依存性を明らかにする。 b 軸方向に平行に並ぶルブレノ 2 分子の相対位置は図 2.10 の青線で表されるように重心間距離 (= 格子定数 b) と b 軸からの回転角 θ で表すのが自然だろう。しかし結晶構造から離れ、ダイマーとして分子同士の位置関係を考える場合には分子面間距離 L と面内方向の変位 D を用いて表すと見通しが良くなる。なお、対称性を考慮して図 2.10 の紙面垂直方向への分子の変位は生じないと仮定している。DAC を用いた結晶構造解析では全ての回折ピークを測定することが難しいため、構造の対称性を orthorhombics に固定した上で構造精密化を行い、精度向上を図っているためである。

高圧下の結晶構造において回転角 θ を妥当に定義するためには少し工夫が必要である。図 2.6 で見たように高圧下ではテトラセン骨格自体が歪んでしまうため、分子面を一意に定めることが難しい。そこで本

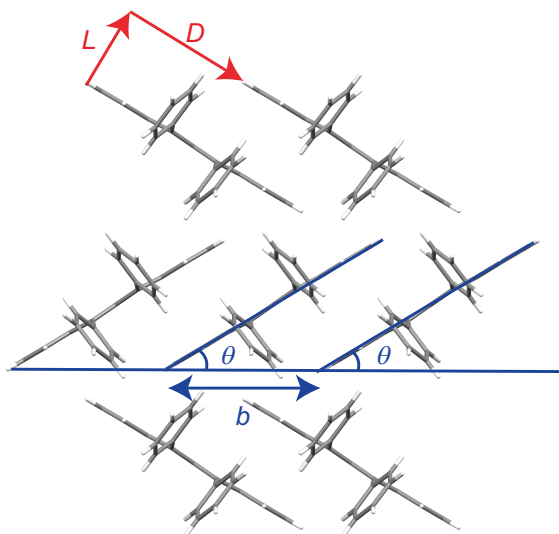


図 2.10 分子間の相対位置。結晶中では b と θ を用いることで分子の位置を定義しやすいが、2 分子に着目すると L 、 D を用いた方が理解しやすい。

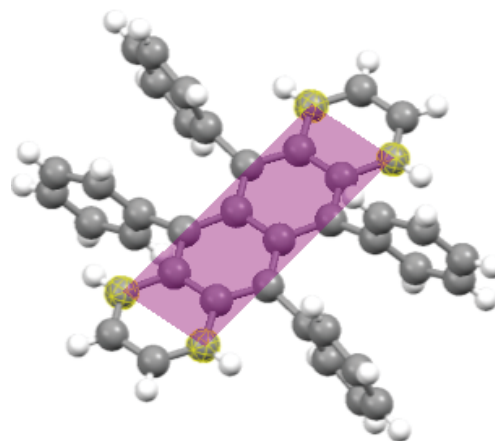


図 2.11 ルブレソにおけるテトラセン骨格の分子面。

論文では図 2.11 のようにテトラセン骨格の端から 2 番目にある 4 つの炭素原子が作る面を分子面と定義した。テトラセン骨格端の 4 つの炭素原子を分子面の定義に用いなければ、他のどの原子を用いてもほぼ同一の分子面が得られる。例えば端を除く 14 個の炭素原子を最小二乗法することで求まる平面は、図 2.11 で比較した分子面と比較しても最大で 0.1° 程度の差しか生じず、大きな問題にはならない。

さて、上記の方法で定義された θ と格子定数 b を用いると、分子の相対的な位置関係 (D, L) は

$$D = b \cos \theta \quad (2.16)$$

$$L = b \sin \theta \quad (2.17)$$

の関係式を用いて計算できる。図 2.12 には各圧力における分子の相対位置 (D, L) を、トランスファー積分の位置依存性 $t(D, L)$ と共に表した。ダイマー間の相対的な分子の配置は、面間距離 L については圧力に対して単調な変化を示しているが、面内方向の変位 D に対しては非単調な変化を示している。0 GPa から 0.42 GPa の間では、分子の重心間距離が単純に減少する効果が大きく、 D と L が共に減少している。しかし 0.42 GPa と 0.74 GPa では、電子雲の反発によってそれ以上単純に接近することが難しくなるためなのか、結晶構造の変形は分子の回転を伴ったものになり、 L は大きく減少し続けるが D は分子の回転によって増加している。 $p > 0.74$ GPa の高圧領域では、それ以上の分子の接近が困難になり L も D も変化は僅かなものになっている。 $t(L, D)$ は、隣接 2 分子のダイマーにおいて常圧のルブレソ分子形状を保ったまま D 方向に 0.01 \AA ずつ、 L 方向に 0.05 \AA ずつルブレソの相対位置を変化させトランスファー積分計算することで求めている。トランスファー積分の位置依存性を見ると、圧力によって変化する範囲では変位 D の影響はほとんどなく、分子面間距離 L によってのみ定まっていることが分かる。

実際に分子の面間距離 L とトランスファー積分の「分子の相対位置の変化」に由来する寄与を比較してみると、その相関は瞭然である (図 2.13)。低圧領域では分子間の接近が顕著に生じ、トランスファー

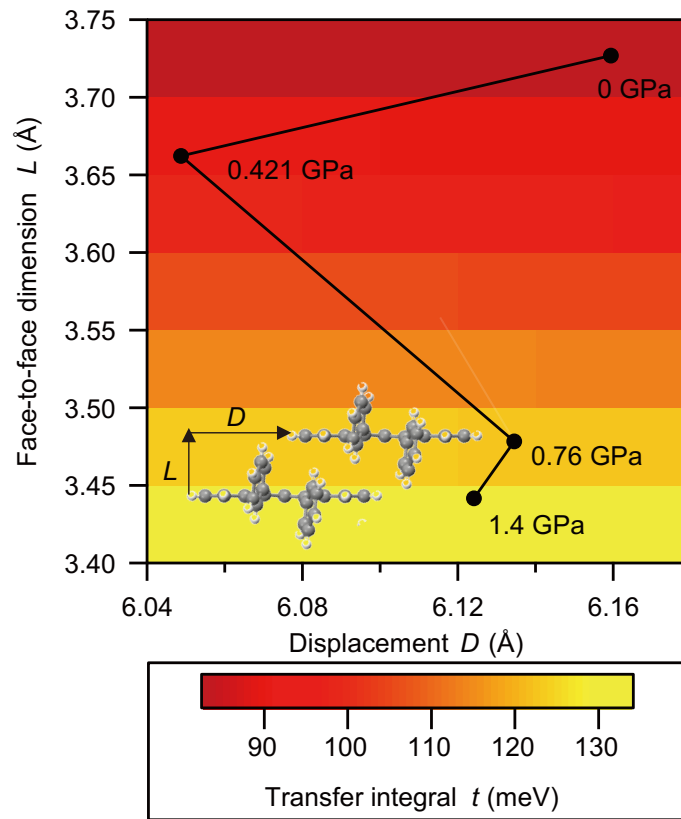


図 2.12 b 軸方向に隣接するルブレ分子の相対位置とトランスファー積分 t 。隣接する 2 分子の相対的な位置を、2 つの独立な変数である 分子面間距離 L と横方向の変位 D を用いて表した。各圧力における相対的な位置を図中に黒い点で表している。また、常圧での分子形状を保ったまま、分子間の相対位置が (D, L) に変化した場合のトランスファー積分 t の値をカラースケールで表示している。

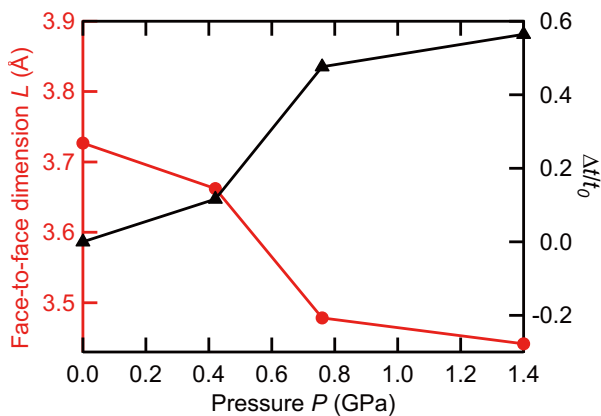


図 2.13 ルブレの面間距離 L (赤) と、トランスファー積分の相対位置による寄与 (黒)。静水圧を印加したとき、面間距離とトランスファー積分との間に非常に良い負の相関があることが分かる。

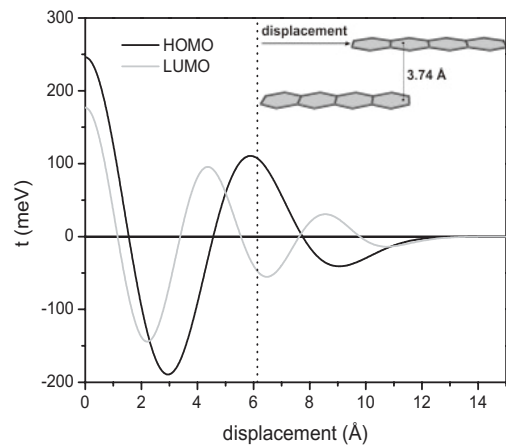


図 2.14 隣接したルブレ分子間におけるトランスファー積分と、分子面方向の変位の関係 [41]。da Silva Filho と Brédas によるシミュレーション。

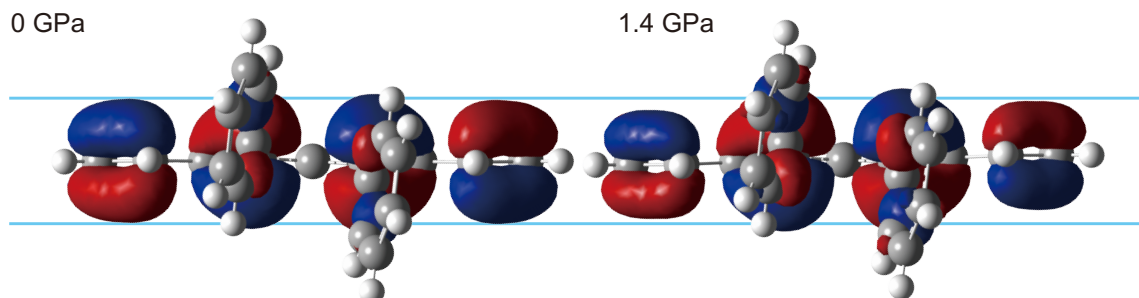


図 2.15 圧力下における HOMO の変化。常圧と 1.4 GPa におけるルブレンの HOMO を比較した。

積分が大きく増加している。 $p > 0.72$ GPa 以上になると電子の反発によって面間距離の変化は緩やかになり、それに伴ってトランスファー積分の変化も飽和している。

また、図 2.12 においてトランスファー積分が D の変化に対してほとんど変化していない。この原因は寄り広い範囲で D 依存性を計算することで明らかになる。図 2.14 は da Silva Fillo と Brédas によって行われたトランスファー積分のシミュレーションで、面間距離 L を固定した上で分子面内の変位 D を広い範囲で見積もったものである。実際の構造における変位 D はトランスファー積分を極大にする位置にあることが分かる。従って、トランスファー積分の非 D 依存性はルブレんに特有の性質である。この特殊な分子配置が電子-格子相互作用を小さくし、ルブレンにおいて他の有機半導体に比べて類い希な高移動度が実現されている原因になっていることが Fratini によって指摘されている [11]。

2.4.4 分子内変形の効果

分子の変形がトランスファー積分の変化に及ぼす寄与について議題を移す。まず、常圧と 1.4 GPa における HOMO の広がり方を比較した (図 2.15)。1.4 GPa における HOMO は常圧のものと形状が僅かに異なり、両端にある HOMO が縮小していることに気付く。そして、縮小した電子雲の大部分は軌道の重なりに寄与しないフェニル基に移動している。ルブレン単結晶に高い圧力を印加した際には、分子の接近により電子同士の反発がより強くなっている。その状態で更に分子同士を接近されるためには電子軌道が重なる範囲を小さくするように分子が形状変化する必要がある。それに伴って HOMO 軌道についても図 2.15 のような変化が生じたのだと考えられる。

また、静水圧下における分子の形状変化の結果、HOMO 準位及び LUMO 準位は図 2.16 に示す通りの圧力依存性を示すと計算された。ルブレンの HOMO と LUMO はそれぞれ常圧で -5.2 eV 及び -3.0 eV であることが知られており [42, 43]、本計算で得られた準位は文献値と比較すると総じて約 20 % 浅く見積もられている。ただし、本研究の計算値は Brédas らによる計算とは近い値を示しており [41]、同程度の計算レベルを用いた結果としては妥当な値を示している。

分子変形の効果が小さい低圧領域 ($p < 0.42$ GPa) では HOMO 準位の変化もほとんどないのに対して、分子変形の寄与が強く表れる高圧領域 ($p > 0.76$ GPa) では HOMO 準位が浅くなり HOMO-LUMO ギャップが小さくなっている。高圧下で HOMO 準位が浅くなったことは、図 2.15 で HOMO が縮小しているように見えることと一見矛盾するかのようと思われる。しかし、トランスファー積分に寄与しない

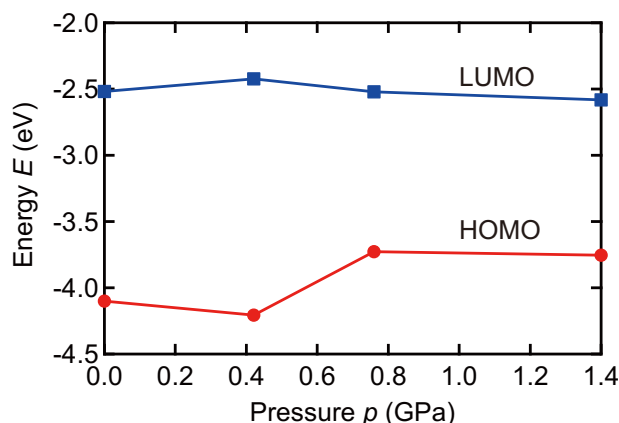


図 2.16 HOMO 準位と LUMO 準位の圧力依存性。圧力下における結晶構造をもとに、一分子の電子状態を計算することで求めた。

フェニル基部分では、高圧下で軌道が張り出してきており、全体として HOMO 準位が上昇するような変化が生じたのだと推測できる。これまでに複数のグループから静水圧下におけるルブレ単結晶の吸光測定が報告されている [44, 45]。そのいずれも 2.0 GPa 以下の加圧に対して吸収のレッドシフトが見られていることから、本研究で得られた構造と計算が妥当であると分かる。

高圧領域における分子同士の干渉と形状変化について図 2.17 に示す。図 2.17a、b では space fill 形式で常圧と 1.4 GPa の結晶構造を示している。Space fill 形式では原子の大きさを van der Waals 半径で表しており、原子・分子間の距離を直感的に視覚化するのに有用である。図 2.17a と b を比較すると赤い丸で示した位置で大きな変化があることに気付く。0 GPa では原子間の距離が van der Waals 半径以上であるのに対して、1.4 GPa では van der Waals 半径以下になっている。Van der Waals 半径は原子間に引力が働くか斥力が働くかを簡易的に見積もる指標であるからこの差は大きく、1.4 GPa ではフェニル基の間に斥力が働き分子の変形を引き起こしていることが示唆される。

次にフェニル基間の干渉による分子変形を詳しく見てみる。図 2.18 は分子面内方向の分子形状の変化を比較したものである。これらを比較すると 0 GPa と 0.42 GPa ではテトラセン骨格にある 4 つのベンゼン環が、対称性の高い正六角形様の形状をしている。しかしながら、分子の変形が顕著になる 0.76 GPa 以上ではフェニル基に加わった力によってテトラセン骨格のベンゼン環が僅かに歪な形状になり結合が非等価になっている。

テトラセン骨格の面外方向への変形を図 2.17d、e に示す。ルブレ単結晶は常圧においてもテトラセン骨格が密に充填しており、図 2.17d では赤い丸で示した点において原子間距離が van der Waals 半径と近くなっていることが分かる。1.4 GPa では原子間距離が van der Waals 半径よりも短くなっており、互いに赤い矢印で示すような強い斥力が働いていることが示唆される。この斥力により図 2.6 で示したような分子の屈曲が生じたのだと考えられる。

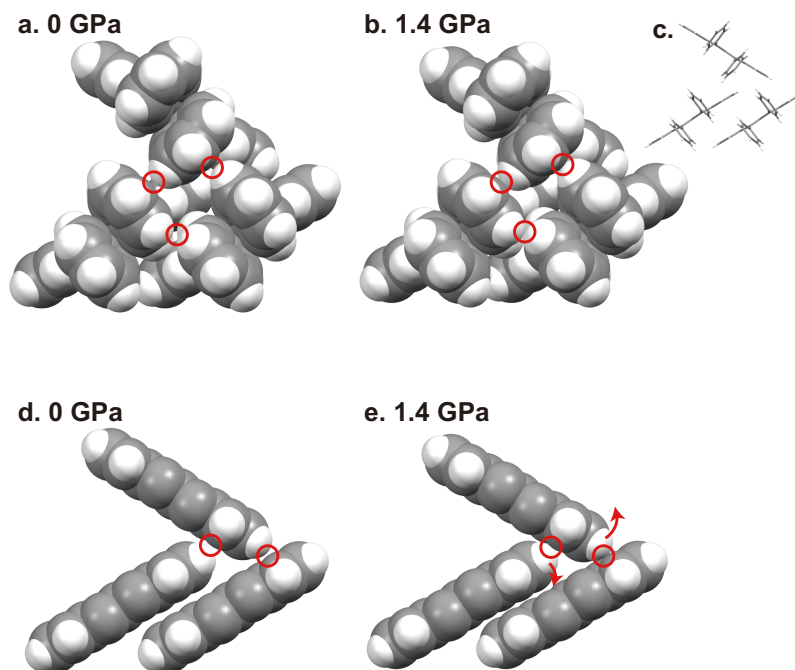


図 2.17 ルブレン分子間の干渉の様子。a、b、d、e は常圧及び 1.4 GPa における結晶構造を Space fill で示したものである。これらの図では原子の大きさは van der Waals 半径で表されている。c は結晶構造を同じ角度から capped-sticks によって表示したものである。a と b では隣接分子間におけるフェニル基の干渉を図示している。赤い丸示した 3 点において、常圧では van der Waals 半径以上の距離を保っているのに対して、1.4 GPa では van der Waals 半径以下の距離にまで縮まっている。d、e では、フェニル基を非表示にしてテトラセン骨格の干渉の様子を比較している。1.4 GPa では赤い丸で示した位置で反発力が強くなり図 2.6 で示した分子の変形が生じている。

2.4.5 静水圧下における構造の乱れ

ここまで、移動度を増減させる余韻として、有効質量やトランスファー積分をもとに周期的な構造の変化についてのみ着目して議論を行ってきた。図 2.8 の移動度と有効質量の逆数 m_b^{*-1} の増減傾向を見ると、 $p < 0.42$ GPa の低圧側では非常に良く一致しているのに対して $p > 0.76$ GPa の高圧領域では m_b^{*-1} は移動度を過大評価するようなバイアスが加わっていることに気付く。これはこれまでの議論において電子の散乱の効果を無視してきたからである。図 2.19 では X 線構造解析の結果得られた、等方性温度因子と R-factor の圧力依存性を示している。また、図 2.18 では原子の大きさを、等方性温度因子を用いて表示した。等方性温度因子と R-factor が 0.76 GPa で大きく増加しており、静水圧下で結晶の並進対称性が低下したことが示唆される。1.4 GPa では、0.76 GPa と比較して等方性温度因子と R-factor の減少が見られるが、 $p < 0.76$ GPa の低圧と比較すると結晶性が低下していることが分かる。

また、同様の実験装置を用いて測定されたルブレンの粉末 XRD パターンにおいても、圧力下における結晶性の低下が示唆される。図 2.20 は粉末 XRD によって測定された (002) 点のピーク幅を圧力に対して示している。回折ピークの半値全幅 (FWHM) は圧力に対して単調に増加しており、圧力下で結晶構造に乱れが生じたことが分かる。単結晶構造解析だけでなく、粉末構造解析においても高圧領域における結

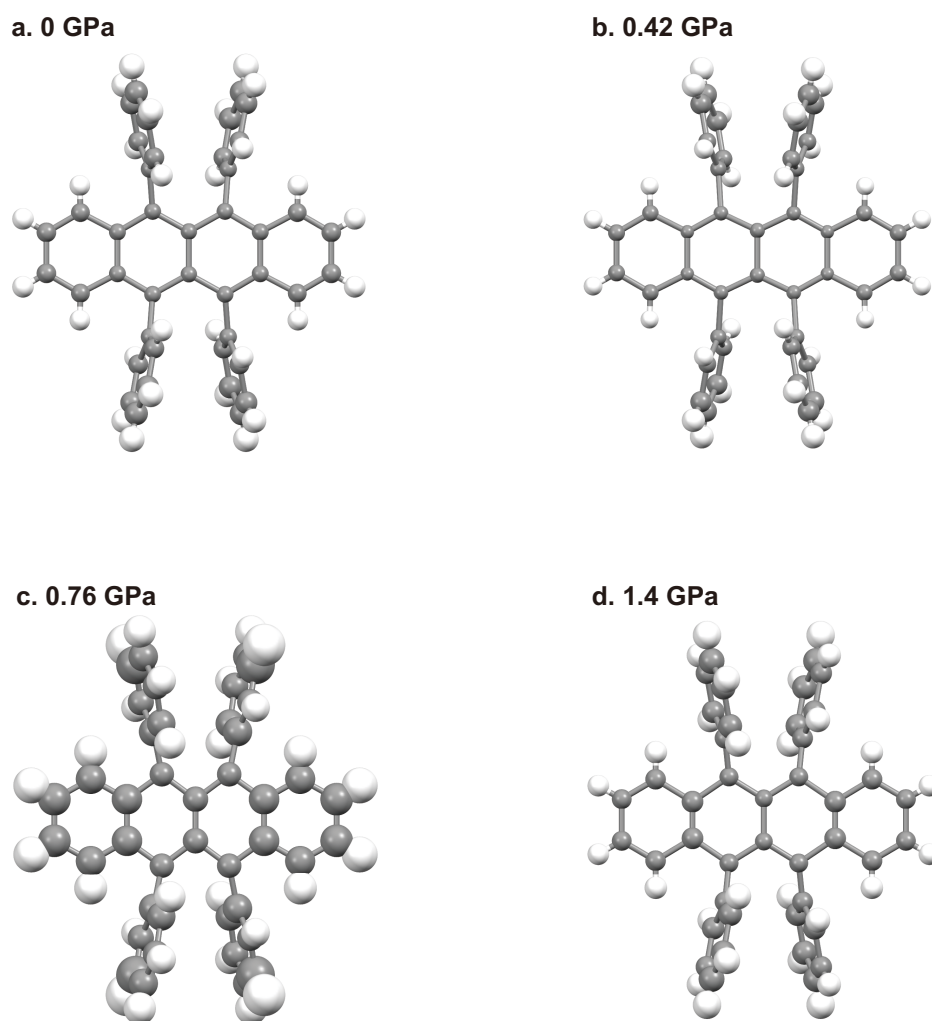


図 2.18 各圧力における分子の形状と温度因子。原子の大きさは等方性温度因子を表している。

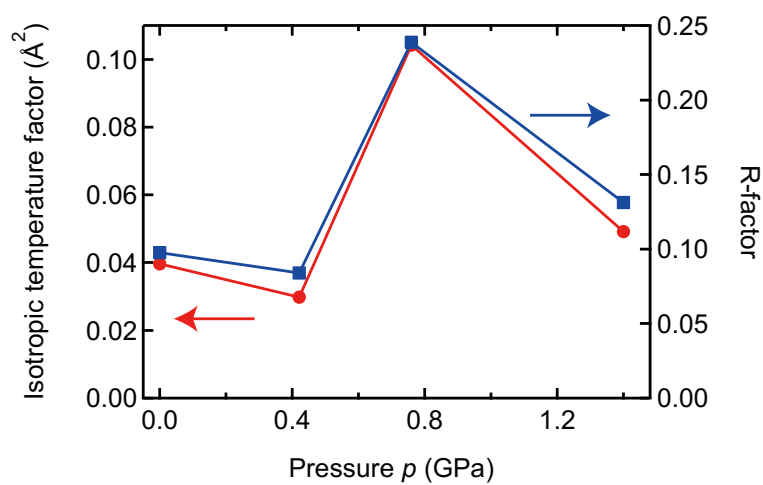


図 2.19 等方性温度因子の圧力依存性。テトラセン骨格に含まれる炭素原子 18 個について、等方性温度因子を平均化した。

晶性の低下が示唆された。このことから、高圧領域における R-factor や温度因子の増加は結晶の割れに由来するものではなく、キャリアの散乱要因となる本質的な結晶性の低下に起因するものであると考えられる。この結晶性の低下により DFT 計算による有効質量から見積もられる移動度の変化よりも実際の移動度は小さく測定されたのではないかと考えられる。

2.5 結論

本章では高移動度半導体の代表的な材料である単結晶ルブレンを用いて、結晶構造と伝導特性の相関をバンド伝導に基づいて理解することを試みた。そのため、圧力下における X 線単結晶構造解析と単結晶トランジスタによる伝導特性評価を組み合わせることにより、有機半導体の結晶構造と伝導特性の相関を実験的に直接評価する手法を用いた。静水圧を用いることで分子種を変えず結晶構造のみを連続的に変調することができ、移動度と有効質量を直接的に対応付けることに成功した。この直接的な比較は単結晶構造解析と移動度の測定の両方に「単結晶」の有機半導体を用いることで可能になった。多結晶薄膜を移動度測定に用いた場合キャリア伝導はグレインバウンダリーに律速され、移動度の温度依存性は有効質量の変化を反映したものではなくグレイン間相互作用の変化を反映したものになったことだろう。

本研究の結果から、有機半導体の伝導には「分子間の相対的な位置」、「個々の分子の変形」、「並進対称性の乱れによるキャリア散乱」の 3 つの要素が大きく寄与しているという知見を得た。有機半導体は静水圧を印加したとき、低圧領域では分子間距離の減少が支配的に生じているが、高圧下では相対的な位置関係だけでなく分子自体の変形が顕著に生じている。そしてその分子内変形も伝導特性に対して無視できない相互作用が存在していることが分かった。これらの内「個々の分子の変形」は無機半導体では見られない有機半導体にユニークな現象であり、有機半導体が複雑な形状をした分子の集合体であるという特徴を反映したものである。

しかしながら、キャリア散乱の伝導への寄与についてはミクロスケールにおけるキャリアダイナミクスを実験的に測定する手法が必要になる。そこで 4 章では散乱やトラッピングの効果について ESR を用

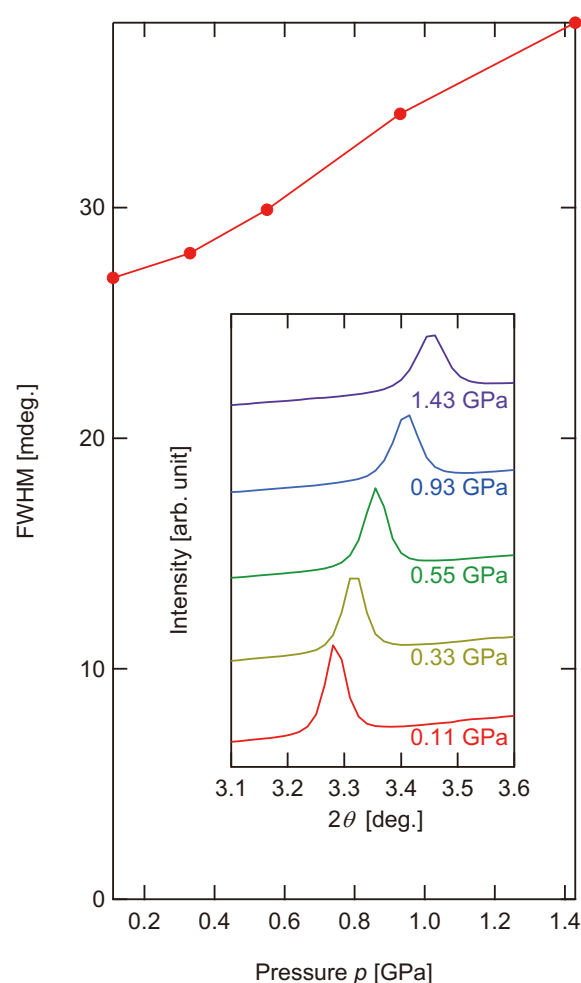


図 2.20 XRD ピークの半値幅。静水圧下における粉末 XRD によって得られたピークの半値幅を圧力に対して表した。インセットは各圧力における XRD パターン。

いて測定する手法の確立を試みた。次の 3 章では ESR 測定に適した有機半導体新材料の伝導機構について議論する。そして 4 章で、これまで評価することが難しかった、有機半導体における緩和時間の温度依存性を議論する。

第 3 章

C₁₀-DNBDT-NW 単結晶における キャリア伝導の非局在性

本章では C₁₀-DNBDT-NW 単結晶において成膜手法の洗練、及びキャリアのコヒーレンス性を議論する。次章で行う ESR 測定には大面積の薄膜が必要であるため、大面積の単結晶が成膜可能でありながら、バンド的にキャリアが伝導する高移動度半導体を用いる必要がある。PVT 法により成長されたルブレンの単結晶は大きさが限られているため ESR 測定には適さない。そこで本章では測定する材料の候補として本研究室で開発された 3,11-didecyldinaphtho[2,3-*d*:2',3'-*d'*]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene (C₁₀-DNBDT-NW) を検討する。C₁₀-DNBDT-NW は有機溶媒に可溶であるため溶液法による大面積単結晶が可能である [46]。また、移動度が $16 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に達する新規高移動度半導体であり、伝導機構がバンド的な非局在キャリアによるものであると期待される。

本章では Hall 効果測定によって、溶液法で作製された単結晶 C₁₀-DNBDT-NW の伝導機構を確認する。また、アルミナ絶縁膜を用いた低電圧駆動 C₁₀-DNBDT-NW において、ゲート絶縁膜上で成長させた様々な自己組織化単分子膜 (SAM) の影響を比較する。そして単結晶 C₁₀-DNBDT-NW が基礎物性だけでなく、電池駆動可能な 3 V 以下で駆動可能な実デバイスに適した材料であることを示す。それと共に、C₁₀-DNBDT-NW のアルキル鎖によって基板表面のトラップに対して移動度安定であることを示す。

3.1 背景・目的

高移動度低分子半導体であるルブレンは、キャリアの非局在性を示すことで知られる代表的な材料である。そのため、前章では非局在キャリアによる有機半導体の輸送機構を研究する上での標準的な材料として、結晶構造と伝導の相関を議論した。しかし、電荷のフォノン散乱を研究する上ではルブレンには測定上の課題がある。PVT 法によって作製された有機半導体は大きさが数 mm 程度のサイズに限られ、大面積の半導体での測定を要求されるスペクトロスコピーには用いることが難しい。

一方で C₁₀-DNBDT-NW は有機溶媒に可溶であるため、メニスカス法等の溶液法により、比較的大面積の単結晶薄膜を作製することができると期待される。これは有機半導体の産業応用を目指す上で非常に重要であり、PVT により作製した単結晶の貼り付けによりデバイス作製する必要のあるルブレンにはな

い利点である。このことは、既にルブレノにおいて $40 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ もの高い移動度が実現されているにもかかわらず、今日でも新材料が開発され続けている理由の一つでもある。また、C₁₀-DNBDT-NW はこれまでの当研究室の研究結果により、溶液法で作製した単結晶トランジスタの移動度が $16 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超えることが示されている。この高移動度性は電荷のバンド的な伝導機構を示唆しており、ESR を用いた研究に非常に適している。

しかしながら、C₁₀-DNBDT-NW の伝導機構は実験的には確かめられてはおらず、高移動度を実現している伝導機構は明らかにされていない。スピンをプローブとしてキャリア散乱を議論するためには、C₁₀-DNBDT-NW について適切な伝導モデルを用いる必要がある。そこで本章では、C₁₀-DNBDT-NW で $16 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という非常に高い移動度を示す伝導機構を議論する。それと共に、C₁₀-DNBDT-NW の電界効果トランジスタが $|V_G| < 3 \text{ V}$ で良好に動作し、実デバイスへの利用に適した高いポテンシャルを持つ材料であることを示す。

本章ではまず Hall 効果測定を用いて C₁₀-DNBDT-NW 塗布単結晶膜中キャリアの伝導の局在性を議論する。そして、単結晶 X 線構造解析によって得られた C₁₀-DNBDT-NW の結晶構造と DFT 計算によって得られた有効質量をもとにして、C₁₀-DNBDT-NW でバンド伝導により高移動度が実現されていることを示す。また、様々な自己組織化単分子膜 (SAM) 上で塗布した FET を評価することで、C₁₀-DNBDT-NW の高移動度化にアルキル鎖が果たす役割を議論する。それと同時に電界効果トランジスタのゲート絶縁膜としてアルミニウムの不動態膜 (アルミナ) を用いることで、ゲート電圧 $|V_G| < 3 \text{ V}$ の低電圧駆動を試みる。

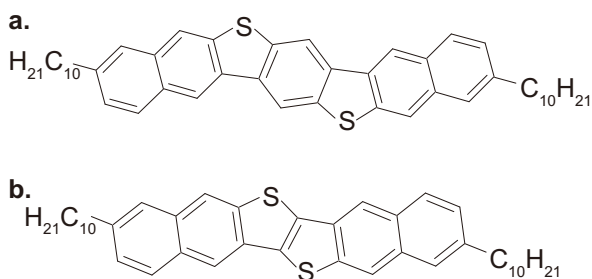


図 3.1 評価した半導体の分子構造。

a, C₁₀-DNBDT-NW [47]。b, C₁₀-DNTT [48]。

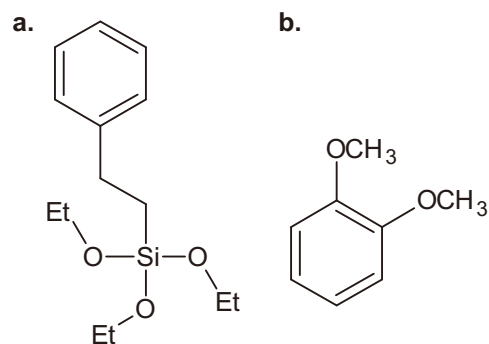


図 3.2 β -PTS (a) と 1,2-dimethoxybenzene (b) の分子構造 [49]。

3.2 エッジキャスト法による有機半導体単結晶の成膜

2 章でルブレノの単結晶成長に用いた PVT 法は高品質の単結晶が得ることに適し、基礎物性の研究によく用いられる結晶成長手法である [5]。しかし、得られる結晶は数百 μm から数 mm までのフリースタンディングな結晶であり、PVT で作製された単結晶をトランジスタに用いるためには良質な結晶を 1 つずつ選びだし、基板上に手作業で貼り付ける必要がある。このように PVT 法では得られる結晶の大きさや製産性に問題があるため、溶液法を用いて基板上で直接結晶成長を行う手法が研究されている。

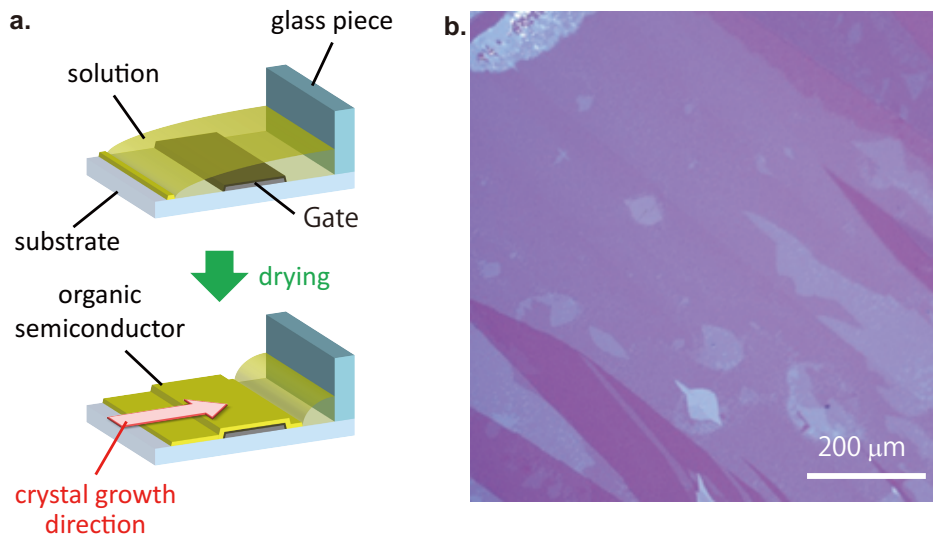


図 3.3 エッジキャストによる単結晶の成膜。a、エッジキャスト法 [50]。b、エッジキャスト法によって熱酸化シリコン基板上に成膜された単結晶 C_{10} -DNBDT-NW。

エッジキャスト法は、有機半導体溶液を基板上に滴下したときにできるメニスカス面を利用した溶液結晶成長法の一つである。エッジキャスト法の特徴は、溶液をガラス片に保持させることで、溶液を一方に乾燥させることである。それにより、溶液中で濃度勾配が生じ、端の部分から一軸方向に結晶が成長する（図 3.3a）。エッジキャスト法により作製された膜は、典型的には結晶成長方向にサブ mm 程度のドメインを持った多結晶膜であるが、そのうちの一つのドメインをチャネルとしてデバイスを作製することで、単結晶デバイスとして物性研究に用いることができる（図 3.3b）。本章ではこのエッジキャスト法で作製された C_{10} -DNBDT-NW の単結晶について伝導機構の評価を行った。

3.3 Hall 効果測定用デバイスの作製

基板として、酸化膜厚 500 nm の熱酸化シリコンを用いた。 C_{10} -DNBDT-NW における SAM の効果は後ほど議論するが、ここでは trimethoxy(2-phenylethyl)silane (β -PTS) SAM（図 3.2a）を用いた。

基板はアセトン及び 2-プロパノールに中でそれぞれ 10 分間超音波洗浄を行った後、150 °C のホットプレートで 15 分間乾燥させた。その後、表面に残った汚れを取り、SAM が付着しやすいよう酸素雰囲気下で 30 分間紫外線処理を行った。密閉容器に約 20 μ L の β -PTS の液体と基板を封入し、120 °C の下で 3 時間反応させ、気相で SAM を成長させた。その後、最初と同様の基板洗浄によって表面に付着した β -PTS 分子を取り除いた。

作製した β -PTS 基板をホットプレートに置き、125 °C に保った。図 3.3 のように基板上に長さ 2.5 cm のガラス片を置き溶液保持層とした。この上に塗布する有機半導体溶液として、濃度 0.07 wt% の C_{10} -DNBDT-NW の 1,2-dimethoxybenzen（図 3.2b）溶液を用いた。ホットバスで溶液を加熱して有機半導体の粉末を溶かした後、溶液をガラス片のすぐ隣に約 20 μ m 滴下し、単結晶膜を成膜した。得られた膜を 100 °C、Ar フローの環境下で 8 時間乾燥させ、その後 100 °C の真空オーブンで 8 時間乾燥さ

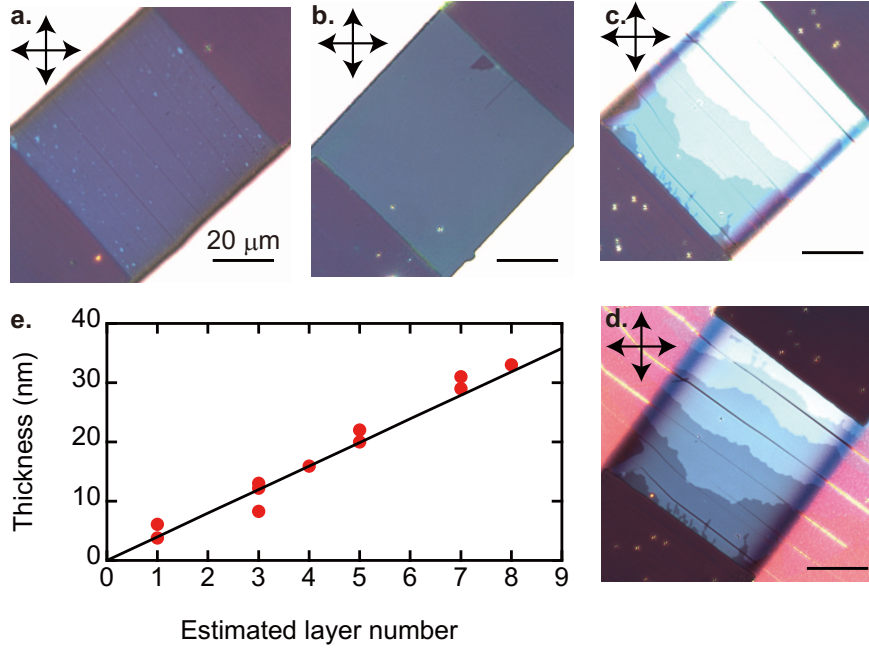


図 3.4 単結晶 C₁₀-DNBDT-NW の膜厚評価。a、熱酸化シリコン基板上の 1 分子層単結晶トランジスタ。b、熱酸化シリコン基板上の 2 分子層単結晶トランジスタ、c、d、熱酸化シリコン基板上の 3–8 分子層単結晶トランジスタ。d は a、b、c の 1/3 の露光時間で測定したもの。e、写真の色情報から見積もった層数と AFM により実測した膜厚。黒い実線は XRD により予測される膜厚。

せた。図 3.3b ののようにエッジキャスト法により単結晶膜を作製した際、結晶の膜厚は位置によってばらつきが存在する。Hall 効果を精密に測定するためには、より高移動度であることが望ましいため、まず移動度が高くなる膜の層数を検討した。

C₁₀-DNBDT-NW の 1 分子層あたりの膜厚を単結晶 X 線構造解析の結果から調べると 3.98 nm である。それゆえ、AFM で膜厚を測定することによってその膜が分子何層分の厚さであるのかを見積もることが可能であるが、AFM の測定は時間が掛かるため移動度を評価した各デバイスについて膜厚を評価することが難しい。そこでここでは、偏光顕微鏡像の写真を用いてより簡便に膜厚を評価する手法を取った。図 3.4 は、それぞれ 1、2 分子層の単結晶トランジスタ、及び 3–8 分子層の薄膜が混在した単結晶のトランジスタである。図 3.4c では 6 層以上の膜厚の層で白飛びしているために層数を比較することができないが、図 3.4d のように露光時間を適切に調整することで 1 層から 8 層までを偏光顕微鏡像の写真を用いて膜厚を評価することが可能である。ただし、1 層の膜厚と 8 層の膜厚ではダイナミックレンジが大きく異なるため、全ての層数の判定に同じ露光時間の写真を用いることは困難である。

ここで用いた層数判定の具体的な方法を述べる。写真から各分子層膜における RGB 色情報を調べた。得られた写真の色情報 Red、Green、Blue (RGB) の値をそれぞれ $V_{(S,R)}$ 、 $V_{(S,G)}$ 、 $V_{(S,B)}$ 、図 3.4 で明らかになった N 分子層膜の標準サンプルが持つ RGB 色情報 $V_{(N,R)}$ 、 $V_{(N,G)}$ 、 $V_{(N,B)}$ 、色空間上の距離 R_{Color} の二乗

$$R_{\text{Color}}^2 = \sum_{C=R,G,B} (V_{(S,C)} - V_{(N,C)})^2 \quad (3.1)$$

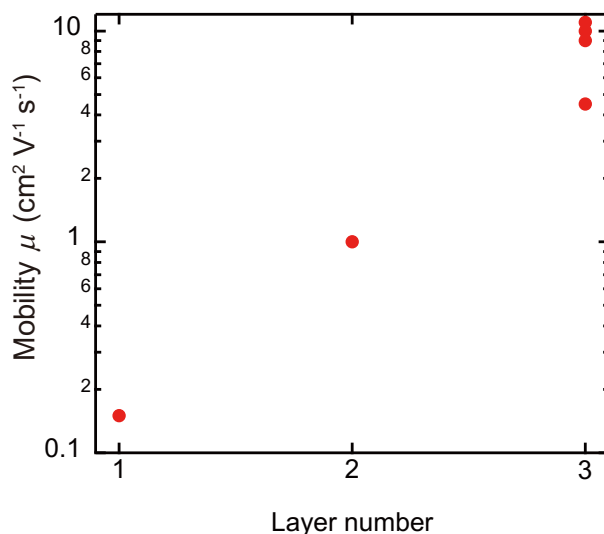


図 3.5 単結晶 C_{10} -DNBDT-NW における移動度の層数依存性。

を求めた。この値を最小にする N 層を、写真に写った膜の層数と推定した。写真より推定した膜厚と AFM で測定した膜厚の相関を図 3.4e に示す。図中の黒線は分子ステップの膜厚を 3.98 nm としたときの膜厚であり、写真から見積もった層数が妥当であることが分かる。

FET 特性から移動度を測定すると各層数によって移動度は有意に異なった (図 3.5)。単分子層膜では動いたデバイスでも移動度は $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ かそれ以下のオーダーであり、デバイスとして動作しないものも多かった。2 分子層膜では移動度は $1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 程度であり、3 分子層膜では平均約 $10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ の移動度が得られた。4 層以降は移動度は大きく変わることはないが、デバイスがボトムゲート・トップコンタクト構造であるため、膜厚が厚くなるに従って緩やかに接触抵抗の影響が大きくなり、2 端子測定により見積もられる移動度は低くなる。そのため、本研究では 3–5 層程度の単結晶薄膜を用いてデバイスを作製した。

また、成膜した単結晶には図 3.4 のように約 5 μm 間隔に細かくクラックが見られる。このクラックは有機半導体の熱収縮率が基板である SiO_2 よりも大きいことが原因であり、経験上成膜温度から約 30 $^{\circ}\text{C}$ 低下するとクラックが生じる。有機半導体の熱膨張率の異方性により、クラックは結晶の c 軸方向に平行に生じるようである。このクラックは Hall 電圧を測定する場合、特に重大な問題になる。チャンネルに垂直に向かい合う電圧端子間でチャンネルが断絶している場合、正常に Hall 電圧を測定することができなくなってしまう。そこで本実験ではこのクラックを埋めるため、成膜後室温で C_{10} -DNBDT-NW の 1,2-dimethoxybenzene 飽和溶液を膜上に滴下することで微結晶を析出させた。更に Hall 電圧を精密に読み取るため図 3.6 のようにチャンネル方向に対して割れ目が垂直になるように電極を蒸着し、Hall 電極間をクラックが横切らないように工夫した。電極としては接触抵抗を減少させるためのアクセプター分子 $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ を 3 nm とを金 30 nm 真空蒸着し、ボトムゲートトップコンタクト構造の電界効果トランジスタを作製した。

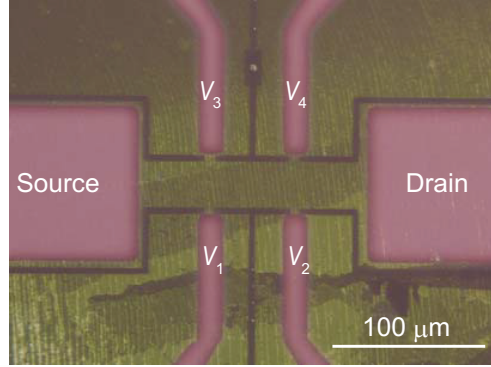


図 3.6 単結晶 C₁₀-DNBDT-NW の Hall 効果測定用デバイス。

3.4 Hall 効果測定

Hall 効果 [53] 測定はシリコンなどの無機半導体に関する物性研究の分野においてはキャリアの伝導機構を明らかにするための最も基本的な測定の一つとして認識されている [54]。Hall 効果測定によって半導体中のキャリア量や種類 (p 型、n 型) を正確に求めることで移動度が精密に定まるばかりでなく、バンド構造の対称性やキャリアの散乱機構に関する情報も得られる [55]。しかし、その一方で有機半導体では伝導率が無機半導体よりも数桁小さく、Hall 電圧を十分な感度で得ることが難しい。実際、有機半導体に関する Hall 効果は近年まで報告されておらず、2005 年になってようやく竹谷らや Podzorov らによって単結晶ルブレンによるものが報告された [9, 23]。現在では測定方法が改良され移動度 $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上の高移動度な有機半導体において、単結晶、蒸着デバイスを問わず様々な材料に Hall 効果測定が可能になっている。

有機半導体の Hall 効果測定から得られる知見のうち、最も重要なものの 1 つに伝導電荷の局在・非局在性がある。ここでいう電荷の局在とは、伝導電荷の波動関数がある特定の分子周辺だけに偏っており、波動関数を表す量子数として位置 \mathbf{r} を用いるのが適当となる場合である。一方で非局在な状態とは、波動関数が結晶中のある範囲広がった Bloch 状態となっており、量子数として波数 \mathbf{k} を用いるのが適当な場合である。Hall 効果は群速度 $\mathbf{v}_G = \hbar \mathbf{k} / m$ で連続的に流れるキャリアが磁場 \mathbf{B} から、ローレンツ力 $\mathbf{F} = e \mathbf{v}_G \times \mathbf{B}$ を受けることによって生じる。そのため波数によって状態を記述できる自由電子や、バンド伝導の場合には、Hall 起電力が電流 I_D と外部磁場 B に比例して得られるが、ホッピング伝導している系では自由電子で予測される Hall 電圧よりも小さい値が得られる。

量子力学的には、磁場中における荷電粒子のハミルトニアンはスカラーポテンシャル ϕ とベクトルポテンシャル \mathbf{A} を用いて

$$\hat{H} = \frac{1}{2m^*} \left(\hbar \hat{\mathbf{k}} - e \mathbf{A} \right)^2 - e\phi \quad (3.2)$$

$$= \frac{1}{2m^*} \left(\hbar^2 \hat{\mathbf{k}}^2 - 2e\hbar \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{k}} + e^2 \mathbf{A}^2 \right) - e\phi \quad (3.3)$$

で与えられる。この変形で $[\mathbf{A}, \hat{\mathbf{k}}] = 0$ を用いた。弱磁場の下では $e^2 \mathbf{A}^2$ の項は無視でき、ローレンツ力は波数と磁場の 1 次のカップリング項 $\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{k}}$ に由来する。Hall 起電力 V_{Hall} は電流 I_D と磁場 B の両方に垂

直な方向に現れる。 V_{Hall} と $I_D B$ の比で定義される Hall 係数

$$R_{\text{Hall}} = \frac{V_{\text{Hall}}}{I_D B} \quad (3.4)$$

は、電荷密度 ne と

$$R_{\text{Hall}} = \frac{\alpha}{ne} \quad (3.5)$$

の関係で結ばれる。ここでは、 α は電荷のコヒーレンス性によって定まる値（コヒーレンスファクター）であり、バンド伝導の場合に $\alpha \sim 1$ 、ホッピング伝導の場合に $\alpha \ll 1$ となる。また、 $\alpha = 1$ と仮定して $ne = 1/R_{\text{Hall}}$ を用いて定めた移動度を Hall 移動度と呼ぶ。

一方、電界効果トランジスタの線形領域 ($|V_D| \ll |V_G - V_{\text{th}}|$) において、伝導に寄与する全キャリアの密度 ne は $ne = C_i(V_G - V_{\text{th}})$ で見積もることができる。それゆえ、 α は

$$\alpha = C_i \frac{\partial(1/R_{\text{Hall}})}{\partial V_G} \quad (3.6)$$

によって得ることができる。この α がキャリアコヒーレンス性を定量的に評価するパラメータとして用いられる [56]。

3.5 デバイスの基本特性と Hall 効果

作製された Hall デバイスにドレイン電圧 $V_D = -2.5$ V を印加した上で、ゲート電圧 V_G と磁場 B を周期的に変化させることで各 V_G における Hall 起電力 $V_{\text{trans.}}$ を測定した。その結果、図 3.7 のように Hall 起電力 $V_{\text{trans.}}$ が磁場と同周期で測定された。Hall 起電力が磁場に対して線形的に得られていることから、測定が正しく行われていることが示される。各ゲート電圧において、磁場の振幅と Hall 電圧の振幅の比を取ることで、各ゲート電圧に対する Hall 係数の逆数 $1/R_{\text{Hall}}$ を求めた（図 3.7b）。また、同グラフにはキャパシタンスから $ne = C_i(V_G - V_{\text{th}})$ によって求めた電荷密度も実線で描いてある。この 2 つを比較すると、非常に良く一致しており、コヒーレンスファクター α は $\alpha = 1$ であることが分かる。このことは C_{10} -DNBDT-NW のキャリアが室温でバンド伝導していることを意味している。 C_{10} -DNBDT-NW の移動度が $16 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と非常に高移動度である理由の一つは、コヒーレントなキャリアによるバンド伝導が実現しているためであると明らかになった。

3.6 C_{10} -DNBDT-NW の有効質量と移動度

バンド伝導による伝導特性は有効質量を用いて議論することができる。DFT 計算により図 3.8 のようにバンド分散を得た。バンド計算には Gaussian 09 を使い、交換汎関数、相関汎関数として PBE、基底関数として 6-31G(d) を用いた。図 3.8 においては価電子帯の最上端を 0 eV に合わせてバンド分散を描いている。価電子帯上端部分の二階微分から (2.1 式) を用いて有効質量を計算した。その結果、最も伝導特性の良い c 軸方向の有効質量 m_c^* が $m_c^* = 1.05 m_e$ という自由電子に近い値を得た。これは、2 章で求めたルブレンの有効質量 $0.98 m_e$ と拮抗する非常に軽い有効質量である。すなわち、 C_{10} -DNBDT-NW

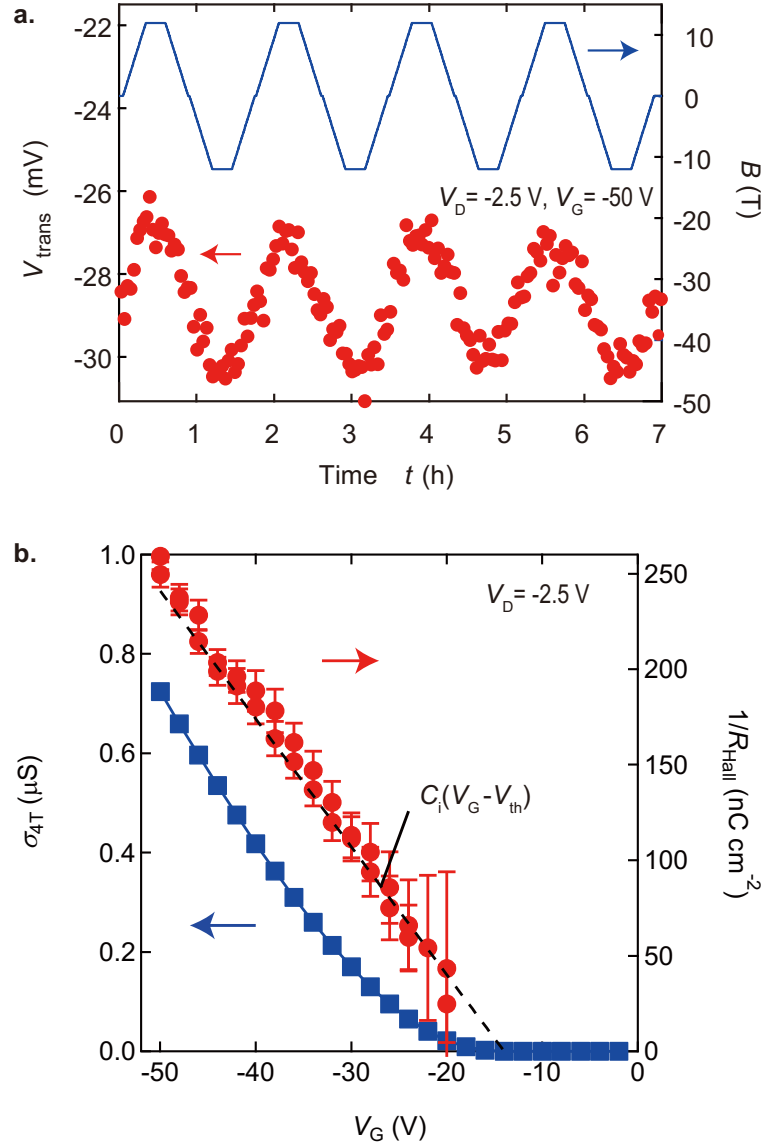
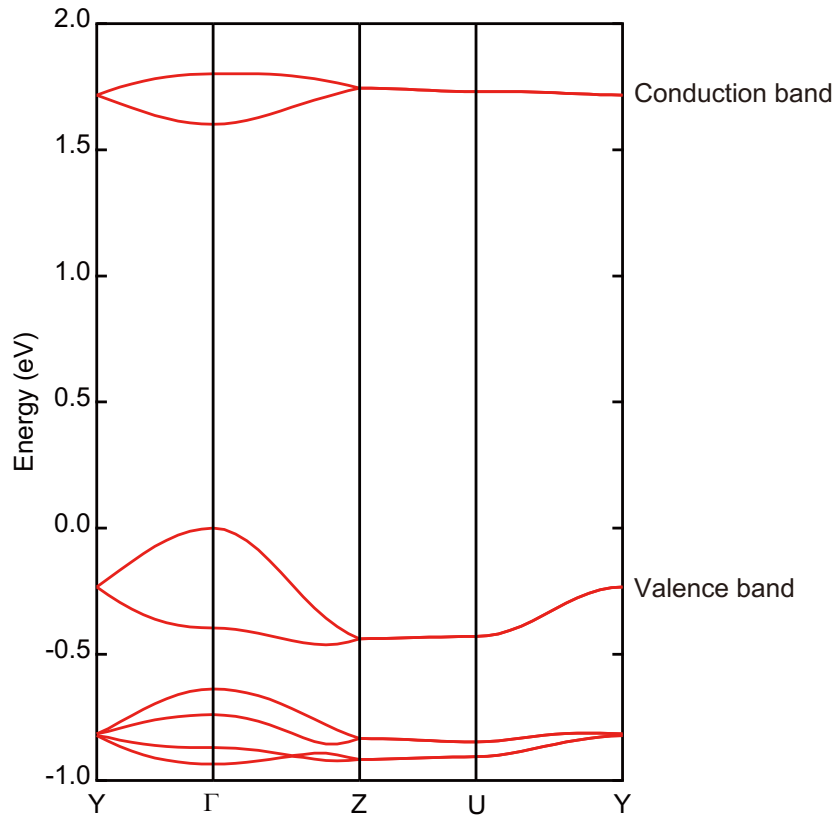


図 3.7 C_{10} -DNBDT-NW の Hall 効果測定例 [47]。a、Hall 起電力（赤）の外部磁場（青）に対する応答。b、伝導特性（青）と Hall 係数の逆数 $1/R_{\text{Hall}}$ （赤）。 $1/R_{\text{Hall}}$ はキャパシタンスから見積もった電荷密度（黒）と比較している。

はルブレンと同様にバンド的な伝導が実現されており、またルブレンと同程度に有効質量が小さいことから、半導体として非常に高いポテンシャルを有していることが分かる。

3.7 極薄アルミナ膜絶縁上単結晶トランジスタの作製

アルミニウムが不動態膜（アルミナ）を形成することを利用し、低駆動電圧のトランジスタを作製した。また、アルミナ上で様々な SAM（図 3.9）を成長させ、移動度を比較した。アルミナは比誘電率が $\epsilon_r = 8.5$ と高いため [57]、不動態として形成される非常に薄いアルミナをゲート絶縁膜として用いるこ

図 3.8 C_{10} -DNBDT-NW のバンド構造。

とで $|V_G| < 3 \text{ V}$ の低電圧でトランジスタを駆動させることができる。また、 AlO_x や SiO_2 の表面には多数の-OH 基が自然成長しており、これらがキャリアに対してトラップとして働くことが知られている [58,59]。この効果は特に n 型の駆動に対する影響が大きい、p 型として動作させる場合にも多少の影響は見られる。この問題を解決するための手法として SAM が一般的に用いられている。絶縁膜表面の-OH 基と SAM 分子が反応して付着すると、SAM 分子同士が化学反応によって集合し、高密度かつ規則的な組織化膜を形成する。その結果 SAM 分子によって絶縁膜表面が疎水性のアルキル基やフェニル基に覆われるため、トラップの影響は大きく軽減される。

まず、酸化膜 500 nm の熱酸化シリコン基板上に、 10^{-7} mbar の真空下でアルミニウムをゲート電極として 30 nm 蒸着した。アルミナ絶縁膜を作製するため、酸素プラズマによりアルミニウムを酸化し、約 3.6 nm 極薄のゲート絶縁膜を形成した。基板を各 SAM の 2-プロパノール溶液に 24 時間浸し、アルミナ/SAM の複合絶縁膜を成膜した。それぞれの SAM 溶液として 0.2 mmol L^{-1} の 16-phosphonohexadecanoic acid (PHDA, 図 3.9a)、 0.05 mmol L^{-1} の 11-hydroxyundecylphosphonic acid ($HO-C_{11}-PA$, 図 3.9b)、 0.1 mmol L^{-1} の phenylphosphonic acid (PhPA, 図 3.9c)、 0.05 mmol L^{-1} の tetradecylphosphonic acid ($C_{14}-PA$, 図 3.9d)、 0.05 mmol L^{-1} の 12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18H-pentadecafluoro-octadecyl phosphonic acid ($F_{15}C_{18}-PA$, 図 3.9e) を用いた。また比較用サンプルとしてアルミナのための絶縁膜も作製した。それぞれの絶縁膜のキャパシタンスを $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ の金/絶縁膜/アルミニウム構造を作製して測定すると、

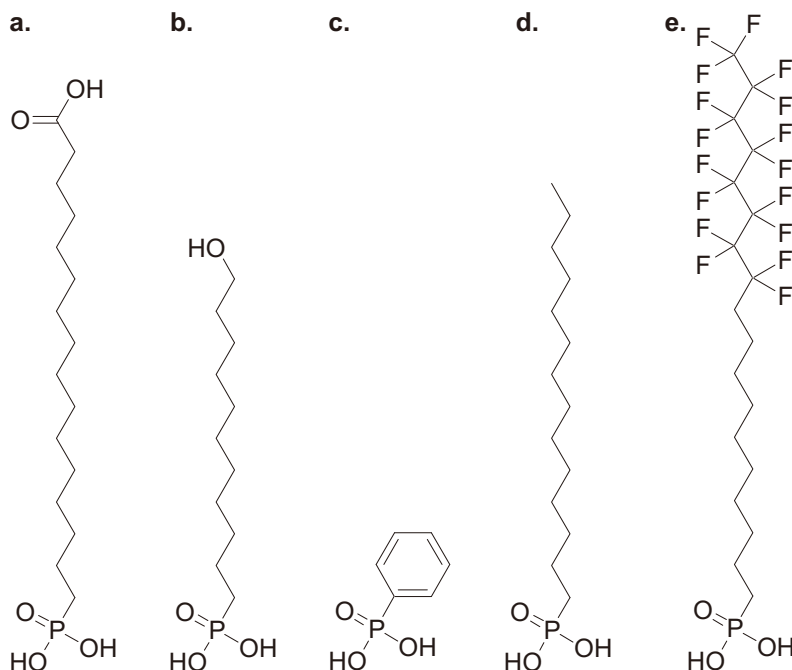


図 3.9 実験に用いた SAM。a、PHDA。b、HO-C₁₁-PA。c、PhPA。d、C₁₄-PA。e、F₁₅C₁₈-PA。

PHDA/ AlO_x 絶縁膜で $0.88 \mu\text{F cm}^{-2}$ 、HO-C₁₁-PA/ AlO_x 絶縁膜で $0.75 \mu\text{F cm}^{-2}$ 、PhPA/ AlO_x 絶縁膜で $1.1 \mu\text{F cm}^{-2}$ 、 AlO_x 絶縁膜で $1.27 \mu\text{F cm}^{-2}$ であった。

活性層として C₁₀-DNBDT-NW 及び C₁₀-DNNTT (図 3.1b) のエッジキャストに作製した単結晶膜を用いた。C₁₀-DNBDT-NW については、ガラス片を溶液保持層として基板上に置き、125 °C のホットプレート上で C₁₀-DNBDT-NW の 0.07 wt% 1,2-dimethoxybenzene 溶液を塗布することで単結晶薄膜を得た。C₁₀-DNNTT についても同様に 100 °C のホットプレート上で 0.05 wt% の tetralin 溶液を塗布することにより単結晶薄膜を得た。得られた膜は真空オープン中において 10 mbar、100 °C の下で一晩乾燥させ、溶媒を取り除いた。最後に厚さ 30 nm の金をソース、ドレイン電極としてシャドウマスクを用いて蒸着し、ボトムゲートトップコンタクト構造の電界効果トランジスタを作製した。デバイスのチャネル幅は 500 μm 、チャネル長は 20 μm から 300 μm まで様々な物を作製した。デバイスの特性を半導体パラメータアナライザ (B1500A, Agilent) を用いて測定した。

3.8 C₁₀-DNBDT-NW の低電圧駆動とアルキル鎖によるトラップの軽減

次に単結晶 C₁₀-DNBDT-NW デバイスの低電圧駆動と、アルキル鎖の高移動度化への寄与を議論する。

PHDA SAM/ AlO_x 上に塗布された C₁₀-DNBDT-NW 結晶膜は図 3.10a、b に示す通り数百 μm 四方の広い範囲にわたって一斉に消光し、広い範囲で結晶性の高い膜が得られていることが分かる。0° において像の明るさの違うエリアが存在するが、これらの多くは結晶の厚みによって生じたもので、45°

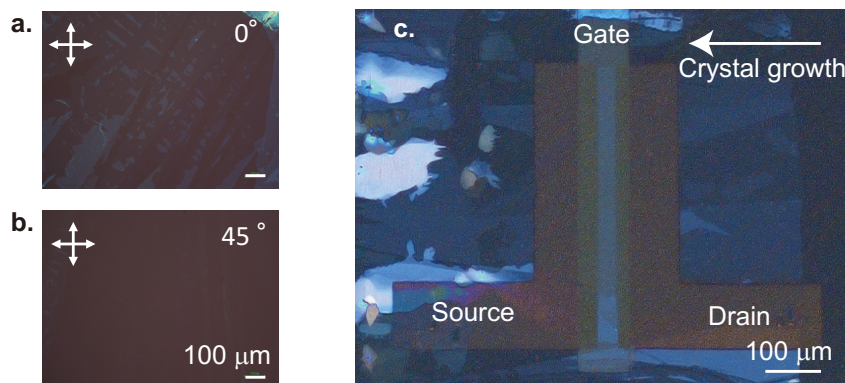


図 3.10 アルミナ絶縁膜上に成膜された C₁₀-DNBDT-NW 単結晶。a、対角位における偏光顕微鏡像。b、消光位における偏光顕微鏡像。c、作製されたデバイスの偏光顕微鏡像（対角位）。

の図で消光していることから分かるように必ずしも結晶の異方性を意味するものではない。さらに図 3.10c に示すように、パターンニングされたゲート絶縁膜上で作製されたデバイス上でも幅 500 μm \times 長さ 100 μm のチャンネル部分において単ドメインの単結晶薄膜が得られた。そのため電荷はチャンネル中でグレイン境界にトラップされることなく伝導することが可能である。同種の単結晶性の膜は PHDA の他に HO-C₁₁-PA、PhPA、AlO_x を用いた場合、更には同じ基板上で C₁₀-DNNTT を用いた場合にも得られた。一方で溶媒をはじく SAM である C₁₁-PA や F₁₅C₁₈-PA では単結晶膜を得ることができなかった。これらの結果はエッジキャスト法による単結晶膜作製手法が、溶液と基板が馴染みやすい限り非常に多くの場合について応用可能であることを示している。典型的なデバイスの伝達特性及び出力特性を図 3.11 に示す。アルミナと SAM による極薄のゲート絶縁膜により非常に大きなキャパシタンスを持ったゲート絶縁膜が得られている。そのため 3 V 以下のゲート電圧でヒステリシスもほとんど無く、デバイスは良好に動作した。C₁₀-DNBDT-NW は PHDA/AlO_x 絶縁膜上で、今回試した他の絶縁膜上のデバイスと比較して最高の飽和移動度 $\mu_{\text{sat}} = 3.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 及び線形移動度 $\mu_{\text{lin}} = 2.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を達成した。C₁₀-DNNTT は AlO_x 絶縁膜上で最高の飽和移動度 $\mu_{\text{sat}} = 5.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、及び線形移動度 $\mu_{\text{lin}} = 1.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を達成した。特に C₁₀-DNBDT-NW の出力特性においては V_D が小さい低電圧領域において線形的に動作している。その他のデバイスの伝導特性については表 3.1 にまとめた。ただし、ここで見積もった移動度は本来の移動度に比べて過少見積もりされている可能性があることに気をつけなくてはならない。本実験で用いたアルミナ酸化膜の厚さは 3–5 nm であるのに対して、C₁₀-DNBDT-NW や C₁₀-DNNTT ではアルキル鎖によって絶縁膜と分子の伝導部分の間に 1.1 nm 程度ギャップが存在する。極薄アルミナデバイスではこの効果を必ずしも無視することはできず、堆積した電荷数を過剰見積もりしている可能性がある。

ここで、膜の成膜性及び移動度と絶縁膜の表面エネルギーの相関を議論する。良質の単結晶が成膜された AlO_x の表面エネルギーは 52.1 mN m⁻¹ [60]、PHDA SAM の表面エネルギーは 53 mN m⁻¹ [61] であり、結晶が成膜されなかった C₁₀-PA SAM の 22 mN m⁻¹ や F₁₅C₁₈-PA の 9 mN m⁻¹ [61] と比較して大きな値である。このような表面エネルギーの大きい基板上で高い移動度が実現するという結果はこれまでの蒸着膜による先行研究 [61] とは異なった結果である。これはエッジキャストの結晶成長が気液界面で進むことが原因であると考えられる。気液界面ではある程度小さければ基板の影響をほとんど受ける

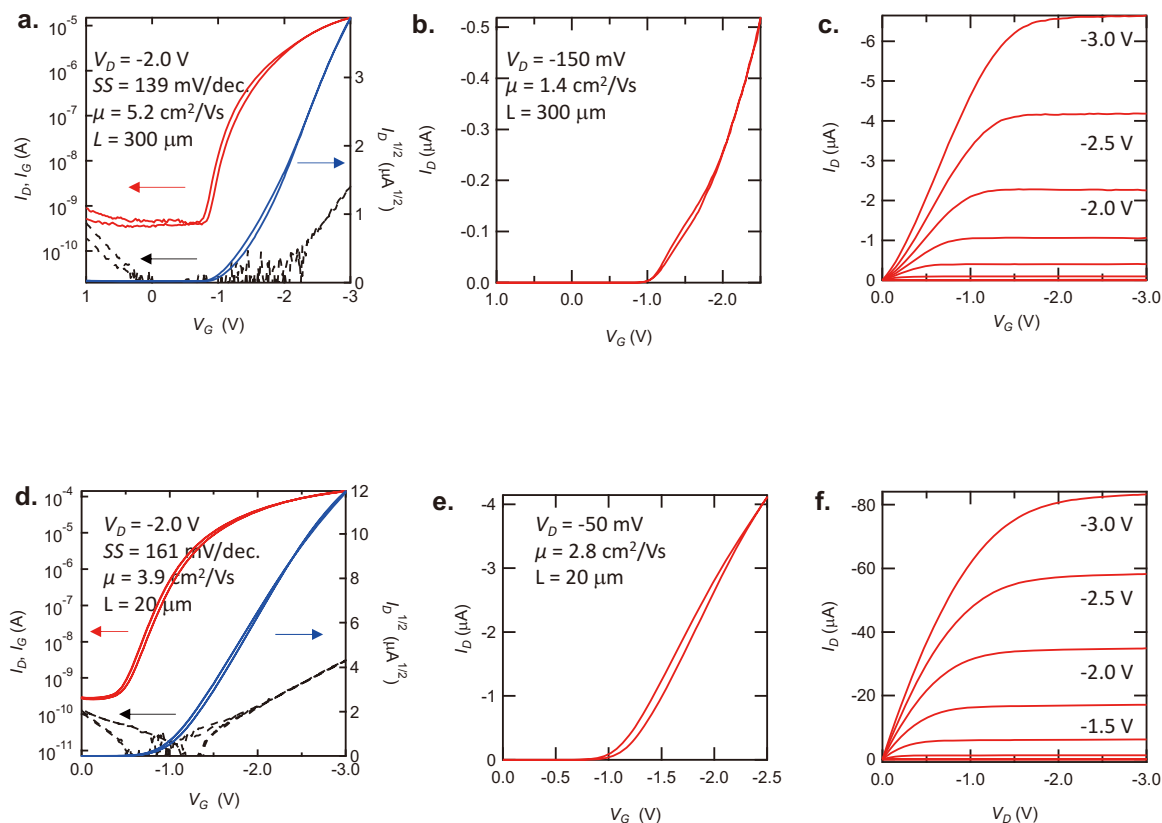


図 3.11 単結晶 C₁₀-DNTT および単結晶 C₁₀-DNBDT-NW の低電圧駆動トランジスタ。a、b、c、AlO_x 酸化膜上の単結晶 C₁₀-DNTT。d、e、f、PHDA SAM/AlO_x 上の単結晶 C₁₀-DNBDT-NW。

ことがなく、同一のモフォロジーで結晶成長が進むのだと考えられる。一方で有機半導体を蒸着した場合には、基板の表面エネルギーによって分子のモフォロジーが変化してしまう。結晶が気液界面で成長するという事は、結晶の連続性に対してもプラスに効果を及ぼしている。図 3.10 で見られるようにパターンされたゲートのエッジ部分でも結晶がとぎれなく成長している。エッジキャストで成膜された結晶は基板に多少の段差があった場合においても結晶の連続性は乱されない。加えて両分子が炭素 10 個という長いアルキルを両端に持っているということも分子の伝導特性に基板の影響を受けにくいことの原因の一つになっている [62]。そのため AlO_x 表面や PHDA、HO-C₁₁-PA の-OH 基にトラップされることなく、良好な伝導特性が得られたのではないかと考えられる。また、表 3.1 によると移動度は結晶方向の向きに対するチャンネルの方向に強い依存しているが、これは有効質量の異方性と結晶のクラックの影響である。

すなわち、エッジキャスト法を用いて単結晶を作製する場合に最も重要になるのは、溶液と基板との濡れ性である。C₁₀-PA や F₁₅C₁₈-PA のように、表面エネルギーが小さいと、溶液と基板との接触角が 90° 近くになってしまい気液界面で成長した結晶がスムーズに基板上に付着できなくなってしまう。このように単結晶 C₁₀-DNBDT-NW は基板のトラップの影響を受けづらいという点でも優れた材料である。

表 3.1 **C₁₀-DNBDT-NW** 及び **C₁₀-DNNTT** 塗布デバイスの様々な絶縁膜状での伝導特性。ここで μ_{sat} 、 μ_{lin} 、 V_{th} 、 SS はそれぞれ飽和移動度、線型移動度、閾値電圧、サブスレッショルドスイングである。

Channel material	SAM	Channel direction	μ_{sat} ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	μ_{lin} ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	V_{th} (V)	SS (mV dec.^{-1})
C ₁₀ -DNBDT	AlO _x		0.1	0.096	-1.9	250
	HO-C ₁₁ -PA	⊥	0.94	0.54	-1.4	170
			0.75 ± 0.18	0.46 ± 0.17	-1.2 ± 0.2	230 ± 80
	PHDA	⊥	3.7 ± 0.2	2.7 ± 0.4	-1.1 ± 0.2	230 ± 80
			2.10 ± 0.07	1.6 ± 0.3	-1.1 ± 0.5	230 ± 80
	PhPA	⊥	1.2 ± 1.1	2.0 ± 1.0	-1.3 ± 0.1	130 ± 13
			1.1 ± 0.5	1.1 ± 0.8	-1.40 ± 0.08	130 ± 14
	AlO _x	⊥	0.6 ± 0.6	0.19 ± 0.09	-1.12 ± 0.02	200 ± 30
C ₁₀ -DNNTT	AlO _x		4.3 ± 1.3	1.00 ± 0.15	-1.35 ± 0.07	180 ± 50
		⊥	0.37	0.29	-0.68	480
	PHDA		3.7 ± 1.3	1.4 ± 0.4	-0.96 ± 0.07	120 ± 12
		⊥	3.1 ± 0.6	1.8 ± 0.5	-1.25 ± 0.05	170 ± 40
	PhPA					

3.9 結論

以上、本章では新規有機半導体 C₁₀-DNBDT-NW のキャリアの伝導について、電荷の局在性、有効質量、アルキル鎖の効果の観点から議論した。

C₁₀-DNBDT-NW の単結晶をエッジキャスト法によって成膜し、FET を作製した。その移動度は結晶の膜厚に依存する傾向が見られた。3 層以上の膜で高い移動度が得られ、3 層膜では平均で $10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ であった。

Hall 効果測定によって電荷のコヒーレント性を評価した結果、C₁₀-DNBDT-NW では $\alpha = 1$ であり、サイクロトロン半径程度の領域以上で完全にコヒーレントであることが示された。X 線回折により得られた結晶構造をもとにして有効質量を DFT 計算によって求めた結果、 $m_c^* = 1.05 m_e$ という非常に小さい値が得られた。これは有機半導体として最高の移動度が報告されているルブレンの有効質量に匹敵する値である。これらのことから、C₁₀-DNBDT-NW の単結晶において高い移動度が得られている理由として、キャリアがコヒーレントなバンド伝導をしていること、有効質量が自由電子に匹敵するほど小さいことが要因であると明らかになった。

また、C₁₀-DNBDT-NW や C₁₀-DNNTT 等の長いアルキル鎖を持った分子の場合には PHDA のように一見非常にトラップの影響を受けやすいと思われる SAM 上でも良好に動作することが明らかになった。これは分子のアルキル鎖自体が SAM のように分子の伝導部分を支える働きを持っており、トラップが伝導に及ぼす影響を最小限に抑えたためであると考えられる。エッジキャストによる単結晶成長の可否は有機溶媒の基板への濡れ性が決定的な要因を果たしているため、基板の表面エネルギーが大きい SAM を用いれば結晶の作製が容易になる。さらに、C₁₀-DNBDT-NW や C₁₀-DNNTT は、エッジキャストし

た際にパターニングされたゲートのエッジ部分でも結晶がとぎれなく成長しており、基板の平坦性についても比較的寛容であることが分かった。また、不動態を利用した高キャパシタンスの極薄アルミナ絶縁膜を用いることで、これらのデバイスは 3 V 以下の低電圧駆動が実現できることが示された。

これらの結果は、C₁₀-DNBDT-NW がデバイス応用に適した実用的な材料であると共に基礎物性研究に対して非常に有用な有機半導体材料であることを示している。バンド的な伝導により高移動度が実現されていることが確認された C₁₀-DNBDT-NW は、有機半導体のキャリア散乱と伝導の関係を議論するモデル材料として用いることが可能である。特に溶液法で成膜可能な単結晶 C₁₀-DNBDT-NW は連続エッジキャスト法 [46] を用いた大面積単結晶の作製手法が適用でき、大面積の薄膜を用いて高感度に測定する必要がある ESR 測定 (4 章) に適している。また、分子の熱揺らぎの研究の際には、基板を曲げることによって結晶に歪みを加える手法が有用であるが [63]、それらにはポリマー基板やポリマーゲート絶縁膜が用いられる。エッジキャスト法によって作製された C₁₀-DNBDT-NW は、熱酸化シリコン基板と比べて乱雑性が大きいポリマー基板を用いても同様に高移動度の薄膜が得られるため、多様な実験に再現性良く用いることができる。

次章では溶液法により作製した C₁₀-DNBDT-NW の大面積単結晶を用いて ESR 測定を行い、バンド伝導性有機半導体単結晶におけるキャリア散乱の温度依存性について議論する。

第 4 章

電界誘起 ESR による キャリアとスピンダイナミクスの測定

2 章では、有機半導体においては分子間結合や分子自体の柔軟性が有機半導体の電気伝導を特徴づける要因となっていることを述べた。そして、分子間の相対的な変位だけでなく、分子の変形が伝導特性と相互作用していることを示した。室温における有機半導体の電気伝導は、それら複雑な結晶の変化を伴う分子の熱揺らぎによって支配されている。本章ではキャリア散乱のミクロなダイナミクスを測定する手法として電子スピン共鳴（ESR）を用いた。

4.1 背景・目的

有機半導体のキャリア散乱

移動度の温度依存性は半導体の伝導機構や伝導特性を議論する上の重要な指標である。無機半導体では音響フォノン散乱や不純物散乱、表面ラフネス散乱など様々な散乱機構について移動度の温度依存性が定式化されており [22]、移動度の測定によって不純物濃度や物性評価が行われている（図 4.1a）[64,65]。無機半導体で移動度の温度依存性からキャリアの散乱機構が議論できるのは、移動度と電荷の運動量緩和時間が一対一で結びついているためであり、異なる温度依存性を示す複数の散乱機構の合成として移動度の温度依存性が記述できる。

一方で有機半導体では、これまでは移動度の温度依存性からは単に伝導電荷の局在・非局在性を議論されることが多かった。有機半導体では、局在した電荷によるホッピング伝導の寄与が大きい材料（ポリマー等）と非局在した電荷によるバンド伝導の寄与が大きい材料（単結晶）が存在する。そのため、伝導電荷の局在性は伝導機構を議論する上で重要な指標の一つであり、その意義は大きい。しかし、バンド的な非局在キャリアによる電気伝導が実現している場合、移動度は温度低下に伴って上昇するはずであるが温度を 100 K 程度まで冷やすと移動度が大きく低下してしまう（図 4.1b）[9,66]。この低温における振る舞いはフォノン散乱に由来するものではなく結晶の質に由来し、トラップ準位へのキャリアの局在化を反映しているためサンプル間に大きな依存性を持つ [21]。そのため低温ではキャリアがトラップサイトに局在してしまい、本質的な温度変化を測定することが難しい。それゆえ、キャリア散乱が剛体分子の変位に由来するモードによって散乱されているのか、分子内モードに由来するのか、といった詳細なキャリア散

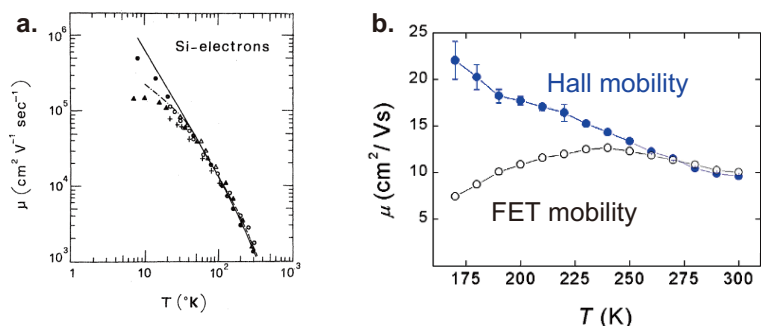


図 4.1 無機半導体と有機半導体における移動度の温度依存性。a、Canali らによって報告されたシリコンの電子移動度 [64]。実測された移動度は音響フォノン散乱（実線）とイオン性不純物散乱（点線）によって良く記述できる。b、Podzorov らによって報告された有機半導体ルブレンにおける Hall 移動度と電界効果移動度の温度依存性 [9]。キャパシタンスから見積もられる電荷密度は、トラップされた電荷も含まれるため低温における移動度低下の影響を受けやすい。

乱の知見は得られていない。電荷伝導のダイナミクスをより詳細に考察する上では、電荷の散乱に由来する温度依存性をトラップによる温度変化から分離して考察することが望まれる。

有機半導体のスピンダイナミクスと ESR 測定

そこで本研究では有機半導体について ESR 測定を行い、スピンをプローブとして用いることでキャリア散乱のダイナミクスの観測を試みた。ESR は不対電子のスピンダイナミクスを選択的に測定する手法である。有機半導体トランジスタの ESR 測定は 2004 年に丸本、黒田らによって初めて報告された [25, 67]。不対電子を持たない有機半導体ではゲートによって蓄積された、伝導に寄与するスピンのダイナミクスのみを測定することが可能な強力な手法である。先行研究で堆積したスピンの密度や分子配向のほか、キャリアの波動関数の空間的な広がりも議論されている（図 4.2a）。

有機半導体中のスピンダイナミクスに関する系統的な研究は松井らによって行われた。松井らの研究では多結晶有機半導体において、グレイン内のトラップを遷移していくダイナミクスや [31]、グレイン間のキャリア遷移 [32]、トラップ準位の状態密度 [12] について包括的な研究が行われている（図 4.2b）。特に文献 [12] では、キャリアのトラップ間のホッピングが生じさせるスピン緩和の寄与のみを、他の要因と分離して測定する手法が報告されている。この手法は本章の目的である電荷ダイナミクスの散乱とトラッピングの寄与を分離するための重要な知見である。

しかしながら、これまでの ESR 測定では各グレインやトラップサイト、分子に局在するスピンについてのみ議論が行われてきた。この原因として、高移動度有機半導体における非局在キャリアのスピン緩和機構が確認されていないことが挙げられる。有機半導体のスピン緩和機構を確認するためには、単結晶を用いた ESR スペクトルと伝導特性を比較する必要がある。しかし、既存の physical vapor transport (PVT) 法やメニスカス法で作製される単結晶は、電界誘起 ESR 測定を行うにはサイズが小さすぎたため感度の良い測定が困難であった。

そこで本研究では連続エッジキャスト法を用いて単結晶の作製を行った。連続エッジキャスト法は、エッジキャスト法を改善した、大面積結晶の成長手法である。作製された単結晶において Hall 効果を用

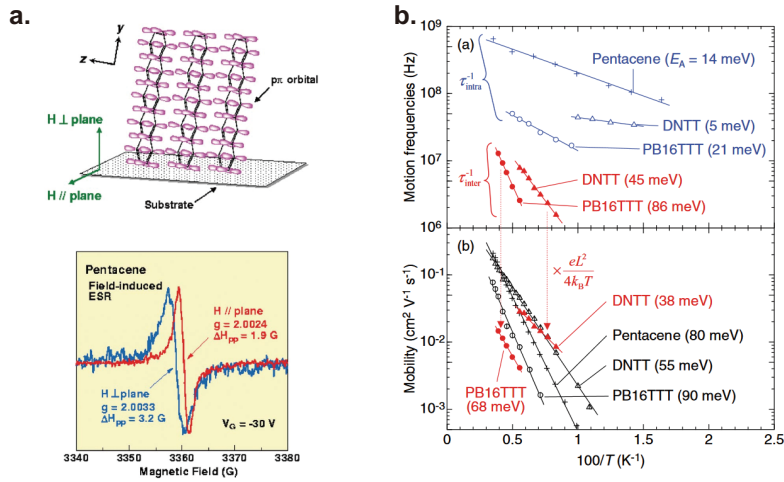


図 4.2 有機半導体における電界誘起 ESR の測定例。a、丸本、黒田らによるペンタセンの電界誘起 ESR [25]。ESR スペクトルの異方性から分子配向の知見が得られる。b、松井らによるスピンドイナミクスと移動度の相関 [32]。多結晶有機半導体では移動度の温度依存性はグレイン間の運動頻度によって表されることを示した。

いてキャリアの運動量緩和時間を精密に測定し、有機半導体のスピン緩和時間と比較した。そして、運動量緩和時間とスピン緩和時間の温度依存性から、有機半導体の非局在キャリアに対するスピン緩和機構を明らかにする。その上でスピン緩和時間の温度依存性から、キャリアの局在により FET では測定することが困難な低温におけるフォノン散乱や移動度の温度依存性を議論する。

4.2 有機半導体のスピン緩和機構

半導体中の電荷とスピンは密接に結びついており、スピンの緩和時間を測定することで電荷のミクロなダイナミクスに関する情報を得られる。ESR 測定では半導体中でスピンの情報が失われる時間、すなわち「スピン緩和時間」を測定でき、スピン緩和時間を通じてキャリアの動きを知ることができる。その際に利用するのはスピンの 2 種類の緩和時間とスピン緩和機構である。スピンの緩和は 4.3.3 節で紹介する Bloch 方程式により詳細に記述される。そして外部磁場方向のスピン偏極が失われるスピン-格子緩和時間 T_1 とスピンのコヒーレンス性が失われるスピン-スピン緩和時間 T_2 が定義される。

半導体中の伝導スピンの緩和機構として、これまで 4 つの機構が知られている [68]。4 つのスピン緩和機構はそれぞれ「Elliott-Yafet 機構」、「D'akonov-Perel' 機構」、「Bir-Arnov-Pikus 機構」、「超微細相互作用機構」と呼ばれている。Elliott-Yafet 機構 (EY 機構) は周期系のハミルトニアンにスピン-軌道相互作用を取り入れることで生じる機構であり、散乱中心におけるスピン緩和を記述している (図 4.3a)。スピン緩和時間が運動量緩和時間と比例するという特徴を持つ。D'akonov-Perel' 機構は結晶構造に中心対称性が無い固体におけるスピン緩和を記述している。対称中心が無い系では同じ運動量でスピンが異なる 2 つの状態が非等価になる ($E_{\mathbf{k},\uparrow} \neq E_{\mathbf{k},\downarrow}$)。その結果スピンの歳差運動の角速度 (ラーモア周波数) ω に波数依存性 $\omega(k)$ が生じる。それゆえ電子がある特定の波数状態にある時間が長いほどスピン緩和が生じ、スピン緩和時間と運動量緩和時間が反比例する。Bir-Arnov-Pikus 機構は電子-正孔間に働く交換相

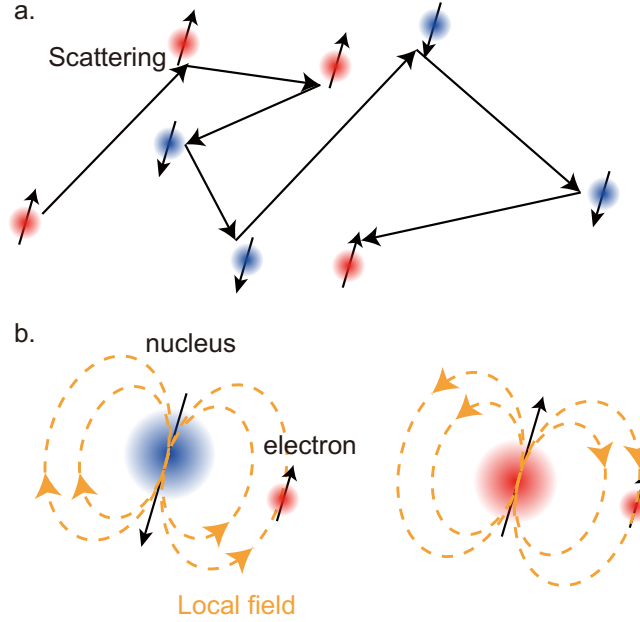


図 4.3 有機半導体のスピン緩和機構。a、Elliott-Yafet 機構。キャリアが散乱される過程において一定確率でスピン緩和が生じる。b、超微細相互作用機構。核磁気モーメントとの相互作用により電子スピンのコヒーレンス性が失われる。

相互作用に由来するスピン緩和過程である。半導体に対し光照射等で電子正孔対が生まれた場合にこの機構が働く。超微細相互作用は核スピンと電子スピンとの相互作用による緩和である。古典的な磁気モーメントが作る局所磁場によりスピンの位相情報が失われる過程を記述している（図 4.3b）。特に局在スピんで重要な緩和機構である。

中心対称性を持った有機半導体では「Elliott-Yafet 機構」と「超微細相互作用機構」のみを考慮すればいい。これら 2 種類の緩和機構をより詳細に説明する。

Elliott-Yafet 機構

結晶ハミルトニアンにスピン-軌道相互作用を取り入れると、アップスピンのブロッホ状態 $|\uparrow\rangle$ とダウンスピンのブロッホ状態 $|\downarrow\rangle$ は固有状態ではなくなりスピンの僅かに混ざり合う。このときの固有関数は

$$\Phi_{k,\uparrow} = (a_{\mathbf{k}} |\uparrow\rangle + b_{\mathbf{k}} |\downarrow\rangle) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (4.1)$$

$$\Phi_{k,\downarrow} = (a_{-\mathbf{k}}^* |\downarrow\rangle - b_{-\mathbf{k}} |\uparrow\rangle) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (4.2)$$

と表される。ただし $a_{\mathbf{k}} \sim 1$ 、 $b_{\mathbf{k}} \sim \lambda_{\text{so}}/\Delta E \ll 1$ である。ここでは λ_{so} はスピン-軌道相互作用、 ΔE は同じ運動量を持つ最近接バンドまでのエネルギーギャップである。このとき、散乱要因となるポテンシャル H_{scatter} に対して $M_{\mathbf{k}',\uparrow,\mathbf{k}\downarrow} = \langle \Phi_{\mathbf{k}',\uparrow} | H_{\text{scatter}} | \Phi_{\mathbf{k},\downarrow} \rangle$ が有限の値を持つためスピン緩和が生じる。この

ときスピン-格子緩和時間 T_1 と運動量緩和時間 τ_p は

$$\frac{1}{T_1} = 4 \frac{2\pi}{\hbar} \int \sum_{\mathbf{k}'} |M_{\mathbf{k}', \uparrow, \mathbf{k} \downarrow}|^2 \Delta(E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}}) \frac{d\Omega_{\mathbf{k}}}{4\pi} \quad (4.3)$$

$$\frac{1}{\tau_p} = 2 \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}'} |M_{\mathbf{k}', \uparrow, \mathbf{k} \uparrow}|^2 \left(1 - \frac{\mathbf{k}' \cdot \mathbf{k}}{|\mathbf{k}'||\mathbf{k}|}\right) \Delta(E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}}) \quad (4.4)$$

で与えられる [69]。具体的な行列要素 $M_{\mathbf{k}', \uparrow, \mathbf{k} \downarrow}$ は個別のバンド構造に対して $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 摂動を用いて計算する必要があるが、最も単純な 2 バンドモデルでは Yafet によりスピン緩和時間と運動量緩和時間との間に以下の関係式が成り立つことが示されている [70]。

$$\frac{1}{T_2} \sim \frac{1}{T_1} = \alpha \frac{1}{\tau_p} \quad (4.5)$$

ここで、 α は散乱中心におけるスピン緩和の確率であり、

$$\alpha = \Delta g^2 \left(\frac{m^*}{m_e}\right)^2 \left(\frac{\langle E_k \rangle}{E_G}\right)^2 \quad (4.6)$$

と表される。 Δg は g 値の自由電子からのずれ (g シフト) であり、スピン-軌道相互作用の強さを表す。 m^*/m_e は有効質量と自由電子の質量との比であり状態密度に由来する。 $\langle E_k \rangle$ は散乱に寄与するキャリアのエネルギーの平均値であり、他のバンド準位との相互作用の強さを表している。また、 E_G はキャリアと同じ波数を持つ他準位とのエネルギーギャップである。金属や縮退半導体においては $\langle E_k \rangle$ はフェルミ準位、非縮退半導体では $\langle E_k \rangle = k_B T$ と近似できるため、非縮退半導体である有機半導体ではスピン緩和時間と運動量緩和時間との間に

$$T_2 \sim T_1 \propto \tau_p T^{-2} \quad (4.7)$$

の関係が予言される。

超微細相互作用機構

超微細相互作用は核スピンと電子スピン間の磁気的な相互作用による緩和機構である [68]。核スピンと電子スピン間で角運動量を受け渡すことで生じるスピン-格子緩和もこの機構に含まれているが、半導体で重要なのは核スピンが作る局所磁場によってスピンの位相情報が失われる過程である [71]。超微細相互作用は局在したスピンを非等価にする機構であると考えられる。

例えばスピンがある分子に局在しており、一つの原子核スピン $I = 1/2$ と相互作用している場合を考える。個々のスピンの受ける局所的磁場は外部磁場 B と核スピンが作る局所磁場の合成となる。核スピンは分子毎にランダムで $|\uparrow\rangle$ と $|\downarrow\rangle$ の状態を取っているから、分子毎にスピンのラーモア周波数は局所磁場の分だけランダムにシフトされる。これによってスピン-スピン緩和が生じる。

超微細相互作用機構の温度依存性は運動による先鋭化の理論で記述される。局在したスピンの分子間を十分に速い頻度で移動し続ける場合、スピンのラーモア周波数は複数サイトを渡って平均化されたものになる。このときのスピン緩和時間は各サイト間の遷移頻度 τ_c に比例する。有機半導体のトラップ間の遷移は熱活性的であり、活性化エネルギー E_a を用いて $T_2 \propto \exp(-E_a/k_B T)$ と表される。

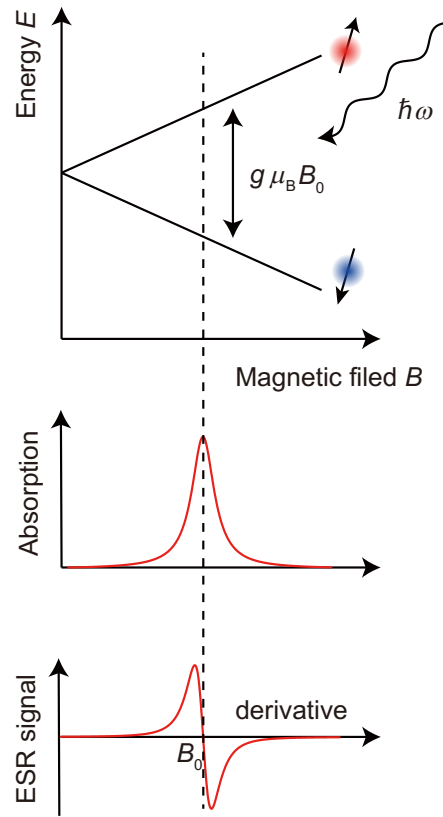


図 4.4 電子スピン共鳴 (ESR) の原理。

EY 機構と超微細相互作用機構によるスピン緩和を考察する上で重要なのは、スピン-格子緩和は EY 機構によって生じるのに対してスピン-スピン緩和は EY 機構と超微細相互作用の両方によって引き起こされている点である。この特性を利用し、スピン-スピン緩和時間 T_2 に含まれるスピン-格子緩和の寄与を差し引くことで本質的な運動頻度の温度依存性が明らかにされている [12]。この手法は本章の目的として挙げた、移動度の温度依存性に対する電荷散乱の寄与とトラップの寄与を分離するために非常に有用である。

4.3 ESR 測定

ESR は磁場印加の下における広義のマイクロ波分光である。電子スピンの準位は外部磁場 B_0 の下でゼーマン分裂し、元々縮退していた $|\uparrow\rangle$ と $|\downarrow\rangle$ の間で分列幅 $\Delta E = g\mu_B B_0$ 分エネルギー差が生じる (図 4.4)。ここで、 g は電子の g 値、 μ_B はボーア磁子を表す。このようにサンプルに外部磁場を印加した下で吸光測定を行う。サンプルに不対電子が存在する場合、共鳴条件

$$\hbar\omega = g\mu_B B_0 \quad (4.8)$$

を満たすフォトンの吸収が観測される。通常 ESR の実験に用いる外部磁場は数百 mT であり、吸光はマイクロ波にあたるエネルギー領域で生じる。

実際の ESR 測定装置では感度向上のためマイクロ波空洞共振器 (キャビティ) を用いた測定を行う。

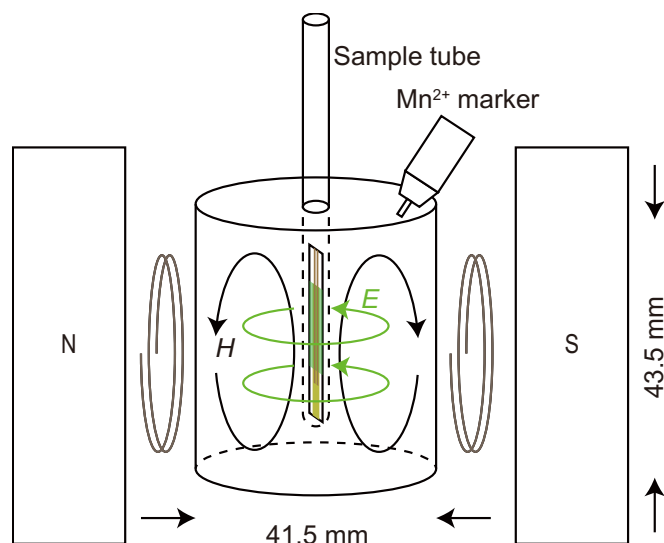


図 4.5 ESR 装置の模式図。

そのため (4.8) 式においてマイクロ波周波数 ω は一定に保たれており外部磁場 B の掃引が行われる。そして外部磁場 B を微小に変調させた上でロックインアンプによる微分検出を行う。そのため ESR 測定で得られるスペクトルは吸収スペクトルの微分形となる。

4.3.1 ESR の測定装置

ESR 測定には株式会社 JEOL RESONANCE の X-310 にヘリウム温調ユニットを組み合わせたものを用いた。測定装置の模式図を図 4.5 に示す。測定サンプルはヘリウム置換したサンプル管内に封入し、マイクロ波空洞共振器の中央に位置するように挿入する。図中の「空洞共振器」「電磁石」「マンガンマーカ」について個別に説明する。本節は松井の博士論文を参考にし、一部改変した [72]。

マイクロ波空洞共振器

ESR を高感度に測定する上で装置構成上最重要なものがマイクロ波空洞共振器である [73]。本実験で用いた ESR 装置では X-band (~ 9.8 GHz) の円筒型マイクロ波空洞共振器を用いている。ESR を精密に測定するためには、数分から数時間に及ぶ測定時間の間、周波数が 6 桁以上の精度で安定することが要求される [73]。そのため実際にはマイクロ波を 70 kHz で変調しフィードバック制御されている。X-band は ESR 測定に最も一般的に用いられる波長で、多くの材料を測定するのに十分な測定感度や分解能を持った周波数帯である。

X-band よりも低波長の波長帯を用いた ESR の測定例としては溝口らによるマイクロ波周波数依存性の測定 [74] が有名である。この実験ではマイクロ波周波数を 5–450 MHz の範囲で変化させ、スピン緩和時間の周波数依存からポリマー (trans-polyacetylene) におけるソリトンの運動の次元性に対する考察を行っている。しかしこれらの特殊な測定を除いては、X-band よりも低周波のマイクロ波を ESR 測定に用いることはほとんどない。これはスペクトル分解能が低下するといったデメリットや、空洞共振器、

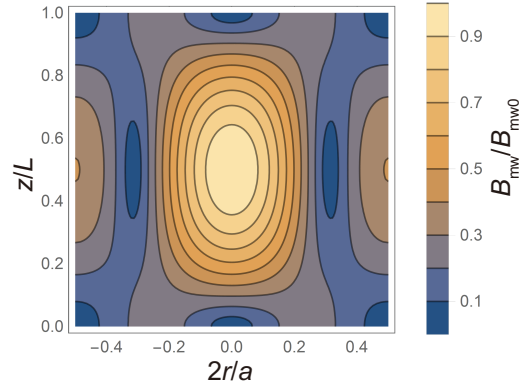


図 4.6 キャビティ内のマイクロ波が作る磁場の空間分布。測定サンプルが位置する中心部分ではほぼ一定の磁場が維持されている。

電磁石が大型化するという問題による。空洞共振器の大型化は冷媒を用いた冷却効率が悪化するため、低温測定では特に問題になる。

X-band よりも高周波の周波数帯としては高分解能な ESR 測定に適した K-band (~ 24 GHz) や Q-band (~ 35 GHz) が用いられている。しかし、周波数が高くなるにつれ空洞共振器のサイズも小さくなり、サンプルのサイズも小さくなる。有機半導体の FET 素子を測定するには大きさと分解能の観点から X-band を用いることが適当だと考えられる。

マイクロ波の振動モードとしては円筒共振器の TE_{011} モードを用いた。図 4.5 の通りマイクロ波の磁場成分は空洞共振器中心に沿っており、電場成分は空洞中心で 0 になる。特に磁場成分の空間分布を円柱座標系 (r, θ, z) で書き下すと、

$$B_{mwr} = -B_{mw0} \frac{\pi a}{j_{1,1} L} J_1 \left(\frac{j_{1,1}}{a} r \right) \cos \frac{\pi z}{L} \quad (4.9)$$

$$B_{mw\theta} = 0 \quad (4.10)$$

$$B_{mwz} = B_{mw0} J_0 \left(\frac{j_{1,1}}{a} r \right) \sin \frac{\pi z}{L} \quad (4.11)$$

で表される。ここで $a = 20.75$ mm、 $L = 43.5$ mm はキャビティの半径と高さ、 B_{mw0} はキャビティ中心における磁場振幅を表す。また、 $J_n(x)$ は第一種 Bessel 関数、 $j_{1,1} = 3.832$ は $J_1(x)$ の最初の根である。マイクロ波空洞共振器内における磁場の強さ、

$$B_{mw} = \sqrt{B_{mwr}^2 + B_{mw\theta}^2 + B_{mwz}^2} \quad (4.12)$$

の空間分布を図 4.6 に図示した。磁場は空洞共振器の中心で最大値を取り、キャビティの高さの 1/3 程度の範囲で一定な磁場強度を示している。それゆえ均一な条件で ESR 測定を行うためにはサンプルの高さは 1.5 cm 以下であることが望ましい。

磁場変調による微分検出

外部磁場としては静磁場 $B \sim 300$ mT を発生させる大型の電磁石と、微小な磁場変調 B_M を印加する小型の電磁石が組み込まれている。外部磁場 B は測定中ゆっくりと掃引され、ゼーマン分裂幅を変化さ

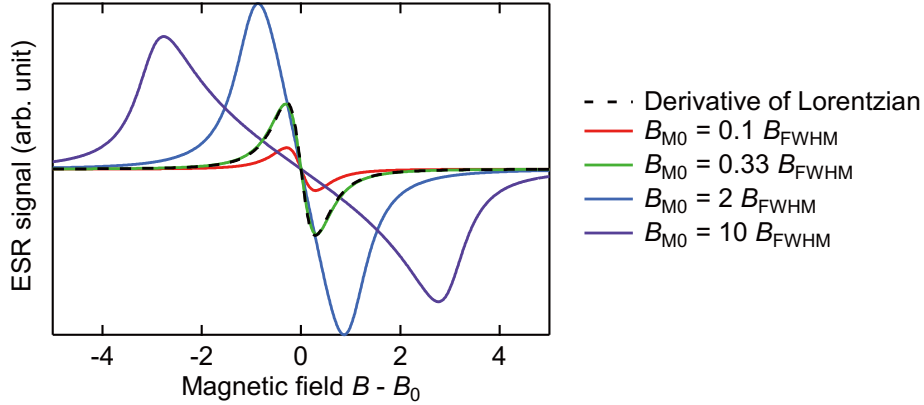


図 4.7 微分検出されるローレンツ関数のシミュレーション。測定されるローレンツ関数は半値全幅 $B_{FWHM} = 1$ とした。黒い点線はローレンツ関数を数学的に微分して得られた曲線である。 $B_{M0} = 0.1 B_{FWHM}$ で測定した場合（赤）スペクトル形状に歪みは無いが強度が得られていない。 $B_{M0} = 0.33 B_{FWHM}$ の場合は、形状に歪みも無く測定強度も得られている。 $B_{M0} = 2 B_{FWHM}$ の場合強度は得られているがスペクトルが歪み線幅の見積もりが難しい。 $B_{M0} = 10 B_{FWHM}$ の倍には、スペクトルが歪むばかりか強度の低下が生じている。

せている。不対電子が共鳴した際の吸収エネルギーはクリスタルダイオードを用いて測定され、100 kHz で変調した B_M をトリガーとしてロックインアンプによる微分検出が行われる。

変調磁場 B_M の大きさを変化させたときのスペクトル形状の変化を議論する。微分検出は、ある磁場 B 周りで微小に変調磁場 $B_M(t) = (B_{M0}/2) \cos \omega t$ を発生させ、それと同じ周波数成分で変化するマイクロ波吸収を増幅検知する手法である。ここで、 ω は変調磁場の角周波数 ($2\pi \times 100$ kHz) である。変調磁場 B_{M0} が ESR スペクトルのピーク幅に比べて十分小さいとき、 B_{M0} を増加させることでマイクロ波吸収の変化量は大きくなる。しかしながら、 B_{M0} がピーク幅に対して大きすぎるとスペクトル形状が歪んだり強度が低下したりしてしまう。そのため、ESR 測定を正確に行うためにはロックインアンプの特性を理解する必要がある。

ロックインアンプによって生じるスペクトルの形状変化を定式化する。マイクロ波の吸収スペクトルを $f(B)$ とする。そして $f(B)$ をロックインアンプ検出することで得られる ESR 信号 $g(B)$ は $T = 2\pi/\omega$ を用いて

$$g(B) = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f\left(B + \frac{B_{M0}}{2} \cos \omega t\right) \cos \omega t dt \quad (4.13)$$

と表される。これは

$$g(B) = \frac{B_{M0}}{4} \int_{-B_{M0}/2}^{B_{M0}/2} f'(B + B_M(t)) \frac{4}{\pi B_{M0}} \sqrt{1 - \left(\frac{2B_M(t)}{B_{M0}}\right)^2} dB_M(t) \quad (4.14)$$

と変形することができる。積分の中身を見てみると、吸収スペクトルの微分信号 $f'(B)$ を直径 B_{M0} の半円型関数 $(4/\pi B_{M0})[1 + (2B_M(t))/B_{M0}]^{1/2}$ で畳み込んだ形になっている。また、積分の外の係数から B_{M0} が小さいときには信号強度が B_{M0} に比例することが分かる。

実験では B_{M0} が ESR スペクトルの半値全幅に対して $1/3$ 程度になるように設定して測定を行った（図

4.7)。また、吸収スペクトル $f(B)$ がローレンツ関数型である場合には (4.13) 式は $s = \tan(\omega t/2)$ と置換すれば解析的に積分を実行可能である。本論文では精密に ESR スペクトルの解析を行うため可能な限り (4.13) 式を用いてフィッティングを行った。

Mn²⁺ マーカー

ESR スペクトルの共鳴磁場や強度は測定条件によって変化してしまうため、較正のため Mn²⁺ マーカーが常時組み込まれている。Mn²⁺ マーカーは Mn²⁺/MgO を用いた標準試料であり、Mn²⁺ の電子スピンは核スピン $I = 5/2$ との超微細相互作用により 6 本に分裂している。この内 3 本目 ($g = 2.034$) と 4 本目 ($g = 1.981$) のピーク位置は X-band の範囲でマイクロ波周波数の変化に対して極めて安定であり g 値較正の標準試料として一般的に用いられている [75]。Mn²⁺ マーカーは図 4.5 で示されている通り、キャビティの端に挿入されている。この位置では磁場の変調成分が逆位相に生じ、負のピークが 6 本測定される。

一方で Mn²⁺ マーカーはサンプルスペースと磁場が大きく異なる空洞共振器の隅に置かれているために Mn²⁺ マーカーのスピン数は直接的には定まらない。そのためスピン数は他の標準物質と Mn²⁺ マーカーを用いて二次的に較正する必要がある。スピン数はマイクロ波吸収の積分、すなわち ESR スペクトルの 2 回積分に比例する。そこで、測定に先立って Mn²⁺ マーカーと硫酸銅 (II) 五水和物 (CuSO₄·5H₂O) の ESR 信号の積分強度比を測定する。このときの Mn²⁺ マーカーと硫酸銅 (II) 五水和物の積分強度をそれぞれ $I_{\text{Mn}^{2+},1}$ 、 $I_{\text{Cu}^{2+},1}$ とする。また、実際サンプルを測定する際に Mn²⁺ マーカー由来のピークも同時に測定し、サンプルと Mn²⁺ マーカーの積分強度 $I_{s,2}$ 、 $I_{\text{Mn}^{2+},2}$ を得る。標準試料として用いた硫酸銅 (II) 五水和物のスピン数を $N_{\text{spin,Cu}^{2+}}$ と置くと、サンプルのスピン数 $N_{\text{spin},s}$ は、

$$N_{\text{spin},s} = \frac{I_{s,2}}{I_{\text{Mn}^{2+},2}} \frac{I_{\text{Mn}^{2+},1}}{I_{\text{Cu}^{2+},1}} N_{\text{spin,Cu}^{2+}} \quad (4.15)$$

により定めることができる。

また、Mn²⁺ マーカーからは通常 6 本のピークが測定されるが、Mn²⁺ マーカー由来のピークに対してサンプルのピークが極めて微小である場合、Mn²⁺ の禁制遷移由来のピークが ESR 信号のバックグラウンドとなることがある。有機半導体の電界誘起 ESR では微小な ESR スペクトルを測定する必要があるため、測定前に Mn²⁺ マーカーのスペクトル強度を調整しなくてはならない。Mn²⁺ マーカーのスペクトル強度はマーカーを差し込む長さを変化させることで任意に調整可能である。

4.3.2 スピンのダイナミクス

磁場中に置かれたスピンの運動をより体系的に記述する [76]。スピンの運動方程式はスピンハミルトニアン $H = g\mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}$ とハイゼンベルクの運動方程式を用いて

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, \mathbf{S}] \quad (4.16)$$

$$= \gamma(\mathbf{S} \times \mathbf{B}) \quad (4.17)$$

と表される。ただし (4.17) 式では磁気回転比 $\gamma = g\mu_B/\hbar$ を用いて表している。これは古典的な磁気モーメントの式

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B}) \quad (4.18)$$

と等価であって、外部磁場によって磁気モーメントにトルクが生じ、スピンの歳差運動することを意味している。この歳差運動をラーモア歳差運動と呼び、(4.18) 式を解くことでラーモア周波数、すなわち \mathbf{M} の固有振動数が $\omega = \gamma\mathbf{B}$ と与えられる。これと共鳴条件式 (4.8) を比較するとラーモア周波数とマイクロ波周波数が等しくなるときに吸収が生じていることが分かる。このように電磁波とスピンの周波数が一致する、すなわち「共鳴」して電磁波を吸収する現象という意味で電子スピン共鳴測定と呼ばれる。

さて (4.18) 式では孤立したスピンの運動を考えたが半導体中におけるスピンを考えた場合フォノンや他粒子のスピンの相互作用によりエネルギー的な緩和が生じる。外部磁場を $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ とし、マイクロ波吸収によってスピンの磁気モーメント M_z が熱平衡状態 M_0 からだけシフトした場合を考える。このときフォノンとの相互作用により、 M_z を M_0 まで緩和させる働きが生じる。 M_z の経時変化は緩和時間 T_1 を用いて

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (4.19)$$

で表され、その解は $M_z(t) = M_0 + (M_z(0) - M_0) \exp(-t/T_1)$ となる。このエネルギー的な緩和をスピン-格子緩和あるいは縦緩和と呼び、 T_1 をスピン-格子緩和時間と呼ぶ。

外部磁場に垂直な方向の磁化 M_y 、 M_x は熱平衡状態では 0 であるが、パルス磁場や電子スピン共鳴によってある時間 $t = 0$ で偏りが生じた場合を考える。 M_z と同様にこの場合も経時変化は緩和時間 T_2 を用いて

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2} \quad (4.20)$$

と表され、解は $M_{x,y}(t) = M_{x,y}(0) \exp(-t/T_2)$ で与えられる。この緩和過程は、スピン-格子緩和のような外界とのエネルギーのやりとりを必要とせず、近傍のスピンの磁気的な相互作用によってラーモア歳差運動の位相のコヒーレンス性が失われる過程である。より具体的に言えば、近傍のスピンの $|\uparrow\rangle$ であるか $|\downarrow\rangle$ であるかによって個々のスピンの受ける局所的な磁場が代わり、ラーモア周波数にばらつきが生じる。それによって磁場垂直方向の磁気モーメントの偏りが失われる過程である。この過程をスピン-スピン緩和あるいは横緩和と呼び、 T_2 をスピン-スピン緩和時間と呼ぶ。ただし、スピンスピンフリップの過程でスピンの位相情報が失われるため、スピン-格子緩和が生じる場合には必ずスピン-スピン緩和時間を伴う。そのため一般に T_1 と T_2 との間に $T_2 < T_1$ の関係がある。

4.3.3 Bloch 方程式

ESR 測定は前節で議論したような緩和現象を含んだスピン系のマイクロ波による強制振動であると考えられる。この過程を運動方程式で記述する [76]。まず (4.18) 式を緩和現象が含まれた形に書き換える。

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B}) - \mathbf{R} \quad (4.21)$$

これが Bloch 方程式と呼ばれる磁気共鳴を記述する方程式である。 \mathbf{R} は緩和を表す項であり、外部磁場を $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ とした場合には前節で議論した通り

$$\mathbf{R} = \left(\frac{M_x}{T_2}, \frac{M_y}{T_2}, \frac{M_z - M_0}{T_1} \right) \quad (4.22)$$

となる。ここに磁場振幅が B_{mw} で表されるマイクロ波を入射する。このときキャビティ内の外部磁場は $\mathbf{B} = (B_{\text{mw}} \cos \omega t, B_{\text{mw}} \sin \omega t, B)$ と表される。この方程式の定常解は回転磁場と同じ周波数で回転する座標系を用いて解くことで与えられる。回転座標系への変数変換

$$M_x = u \cos \omega t + v \sin \omega t \quad (4.23)$$

$$M_y = u \sin \omega t - v \cos \omega t \quad (4.24)$$

を用いると、 u 、 v 、 M_z は

$$u = -\frac{\gamma B_{\text{mw}} M_0 T_2^2 (\omega - \omega_0)}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + s} \quad (4.25)$$

$$v = \frac{\gamma B_{\text{mw}} M_0 T_2}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + s} \quad (4.26)$$

$$M_z = \frac{M_0 [1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2]}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + s} \quad (4.27)$$

で与えられる。ただしここで、

$$s = \gamma^2 B_{\text{mw}}^2 T_1 T_2 \quad (4.28)$$

と置いた。 s は飽和因子と呼ばれ、マイクロ波吸収によってスピン系が熱平衡からシフトした場合のスペクトル形状の変化を表している。

u は $M_{x,y}$ の H_1 方向への射影を意味しており分散成分を、 v は吸収成分を表している。ESR ではマイクロ波の吸収スペクトルを測定しているの、測定しているサンプルの全スピンが同じ T_1 、 T_2 、 ω_0 、 γ を共有している場合、ESR スペクトルは (4.26) 式の微分形で表される。これを均一スピン系におけるスペクトルと呼ぶ。逆に系のスピンが異なる共鳴磁場 ω_0 の重ね合わせで合わせられている場合、ESR スペクトルは不均一であると呼ばれる。また、 s には測定条件であるマイクロ波の強度 B_1^2 が含まれ、マイクロ波強度の調整次第ではスペクトル形状が変化してしまうことを意味している。このように ESR 測定や、スペクトル解析の際には常に (4.26) 式を意識する必要がある。

4.3.4 ESR スペクトルの形状と解析

前節の終わりにスピン系には均一な場合と不均一な場合が存在することを述べた。スピン系が均一であるか不均一であるかを定める要因は Portis らによってまとめられている [73, 77]。それらから有機半導体に関与するものを抜粋すると、均一にスピン緩和を生じさせる要因として「スピン-格子緩和」や「運動による先鋭化」が挙げられている。一方で不均一にスピン緩和を生じさせる要因として「超微細相互作用」が挙げられている。

この内「スピン-格子緩和」は Bloch 方程式に元々組み込まれている機構であり、スピンの集団と格子との相互作用でスピン-格子緩和が生じるので当然スピン系は均一である。一方で「超微細相互作用」は局在したスピンを非等価にする機構である。個々のスピンが受ける局所的磁場は外部磁場 B と核スピンの作る磁場の合成となる。核スピンは分子毎にランダムで $|\uparrow\rangle$ と $|\downarrow\rangle$ の状態を取っているから、外部磁場を掃引した際にはピークは 2 つに分裂する。このように非等価なスピンを発生させる機構によって不均一なスペクトルが得られる。

ただし ESR スペクトルに運動による先鋭化の効果が見られる場合、スピンはもはや特定の分子に静止している訳ではない。このときスピンの集団は外部磁場 B と核スピンの作る磁場の平均を受ける、等価なスピン系と見なすことが可能であり、均一な ESR スペクトルを得る。このときの線幅は局在サイト間をスピンが遷移する頻度（運動頻度 $1/\tau_c$ ）が高くなるのに反比例する。

次節ではこれらの効果を踏まえた上で ESR スペクトルの解析手法を述べる。

均一なスピン系の ESR スペクトル

スピン系の環境が均一である場合、マイクロ波の吸収スペクトルは (4.26) 式に従う。このスペクトルはローレンツ関数型であり、共鳴磁場は ω_0 、積分強度 I は $I = \pi\gamma B_{mw}M_0/\sqrt{1+B_{mw}^2T_1T_2\gamma^2}$ 、半値半幅 $\Delta\omega$ は $\Delta\omega = \sqrt{1+\gamma^2B_{mw}^2T_1T_2}/T_2$ と表される。すなわち、スピン系に対する未知パラメーター T_1 、 T_2 、 M_0 に対して、単一のスペクトルから得られる関係式が 2 つしか存在しないため物理量を一意に定められない。そして、3 つのパラメーターを全て定めるためにはスペクトルの B_{mw} 依存性を測定し、方程式を十分な数に増やす必要があることが分かる。

ESR スペクトルの強度依存性による解析については次節に譲り、本節では適切な測定条件で測定することで簡便にスピン-スピン緩和時間 T_2 を定める手法を述べる。飽和因子 $s \ll 1$ となるように B_{mw} を調整し、ESR 測定を行う。そのとき吸収スペクトルは

$$v = \frac{\gamma B_{mw}M_0T_2}{1 + T_2^2(\omega - \omega_0)^2} \quad (4.29)$$

$$= \frac{\gamma B_{mw}M_0T_2}{1 + \gamma^2T_2^2(B - B_0)^2} \quad (4.30)$$

$$= \frac{\pi B_{mw}M_0}{\pi} \frac{(1/\gamma T_2)}{(1/\gamma T_2)^2 + (B - B_0)^2} \quad (4.31)$$

と表され、積分強度 $\pi B_{mw}M_0$ 、半値幅 $B_{FWHM} = 2/\gamma T_2$ のローレンツ関数となる。

実験では予備測定でスペクトルの積分強度や形状にマイクロ波強度依存性がないことを確認した上で本測定を行った。このときマイクロ波強度が小さすぎると、ESR 信号の感度が得られないので許容できる範囲で ESR スペクトルの強度を上げる必要がある。そして、測定された ESR スペクトルがローレンツ関数型であることを確認した上で、共鳴磁場 B_0 から g 値

$$g = \frac{\hbar\omega}{\mu_B B_0} \quad (4.32)$$

を定めた。スピン-スピン緩和時間 T_2 は測定された g 値から磁気回転比 $\gamma = g\mu_B/\hbar$ を求めた上で

$$T_2 = \frac{2}{\gamma B_{FWHM}} \quad (4.33)$$

により得た。スピン数は式の上では $\pi B_{\text{mw}} M_0$ をもとにして求めることも可能であるが、 B_{mw} が Q 値などの測定条件によって変わるため実際には 4.3.1 節で述べた Mn^{2+} マーカーとの強度比を用いて定めた。

均一なスピン系の連続波飽和法によるスピン-格子緩和時間 T_1 の測定

スピン-格子緩和時間 T_1 を ESR によって測定するためには (4.26) 式に立ち戻って ESR スペクトルの飽和現象を利用する必要がある [73]。一般的な ESR 測定では $s = \gamma^2 B_{\text{mw}}^2 T_1 T_2$ で表される飽和因子が $s \ll 1$ となるように条件を合わせて測定を行う。それによって、スペクトルの線幅から、直接的にスピン-スピン緩和時間 T_2 を計算できるという利点がある。ただし、そのためスペクトルからは T_1 の情報が取り除かれてしまい測定できない。つまり T_1 は ESR スペクトルのマイクロ波強度依存性を測定し、飽和を観測することによって測定できるのである。

飽和因子が無視できない程強度の高いマイクロ波を入射した場合、例えば

$$s = \gamma^2 B_{\text{mwS}}^2 T_1 T_2 = 1 \quad (4.34)$$

の場合を考える。ここで、 $s = 1$ となるときマイクロ波の強度を P_s 、スピン系が感受するマイクロ波の磁場成分を B_{mwS} とする。通常測定サンプルは空洞共振器の中心に置かれているはずなので、 B_{mwS} は飽和信号が飽和したときの中心磁場と考えて良い。このとき、 $P \propto B_{\text{mw}}^2 \propto s$ であることから、

$$\gamma^2 B_{\text{mw0}}^2 T_1 T_2 = \frac{P}{P_s} \quad (4.35)$$

が成り立つ。また、空洞共振器に蓄えられているエネルギーを E とすると、 Q 値は

$$Q = \frac{\omega E}{P} \quad (4.36)$$

で与えられる。(4.35)、(4.36) 式を用いると

$$T_1 = \frac{\omega}{\gamma^2 T_2 P_s Q} \frac{E}{B_{\text{mw0}}^2} \quad (4.37)$$

を得る。ここで空洞共振器内のマイクロ波エネルギー E と中心磁場の二乗 B_{mw0}^2 の比は空洞共振器の構造やマイクロ波のモードによって定まる値である。円筒共振器の TE_{011} モードの場合には (4.12) 式で与えられる磁場の空間分布からエネルギーを直接計算すれば良く、

$$E = \frac{1}{2\mu_0} \iiint B_{\text{mw}}^2 d^3r \quad (4.38)$$

$$= \frac{\pi J_0^2(j_{1,1}) B_{\text{mw0}}^2 a^2 (\pi^2 a^2 + j_{1,1}^2 L^2)}{4j_{1,1}^2 \mu_0 L} \quad (4.39)$$

を得る。最終的に、 T_1 は

$$T_1 = \frac{\pi J_0^2(j_{1,1}) \omega a^2 (\pi^2 a^2 + j_{1,1}^2 L^2)}{4j_{1,1}^2 \mu_0 \gamma^2 Q T_2 P_s L} \quad (4.40)$$

で与えられる。

飽和マイクロ波強度 P_s は ESR スペクトルの積分強度についてマイクロ波強度依存性取ることによって求められる。飽和因子を含んだ厳密な積分強度は (4.26) 式の v を用いて $I = \int_{-\infty}^{\infty} v d\omega$ で与えられる。ここから (4.35) 式を用いて

$$I = \sqrt{\frac{B_{mw0}^2}{1 + B_{mw0}^2 \gamma^2 T_1 T_2}} \quad (4.41)$$

$$= \frac{1}{\gamma \sqrt{T_1 T_2}} \sqrt{\frac{P}{P_s + P}} \quad (4.42)$$

と、積分強度のマイクロ波強度依存性が得られる。

実際の解析では変数を \sqrt{P} 、フィッティングパラメーター I_{inf} 、 $\sqrt{P_s}$ と変数変換して

$$I = I_{\text{inf}} \sqrt{\frac{\sqrt{P}^2}{\sqrt{P_s}^2 + \sqrt{P}^2}} \quad (4.43)$$

でフィッティングを行った。これは (4.42) が $P \ll P_s$ で $I \propto \sqrt{P}$ となり傾きが無限大に発散してしまうという解析上の理由による。また、 T_1 や P_s を導出する過程で Bloch 方程式を利用したことで明らかに、この連続波飽和法は均一なスペクトルが得られている場合にしか適用できない。不均一な系に対しては何らかの仮定をした上で求める必要がある。そのため本実験では ESR のスペクトルがローレンツ関数型であることを確かめた上で T_1 を求めた。

不均一なスピン系の ESR スペクトル

本論文で測定した ESR スペクトルは全て均一なスピン系に由来するものであり、実際に行った解析手法は前節までで全て述べた。そこで、ここでは不均一なスペクトルの詳細な解析手法には立ち入らず、均一な系と不均一な系におけるスペクトル形状の違いや、スペクトル形状の物理的由来を述べる。

不均一なスピン系とは、スピンの分子やトラップに局在し、なおかつ運動による先鋭化の効果が無視できる場合である [73]。そのため、スピンの分子に完全に局在化している場合としてラジカル分子溶液の ESR をもとにして考える。代表的な場合として $\cdot\text{CH}_3$ ラジカルを例に取る。C 原子に局在する不対電子は 3 つの水素原子 ($I = 1/2$) との相互作用によって非等価な局所磁場を感受している。各不対電子が感受する局所磁場は 3 つの水素原子がそれぞれ $|\uparrow\rangle$ 、 $|\downarrow\rangle$ のいずれの状態にあるかに依存するので、ESR スペクトルは強度 I が二項分布 $I(k) = {}_3C_k$ ($k = 0, 1, 2, 3$) に従う 4 つのピークに分裂する (図 4.8)。

実際の有機半導体分子ではスピンは単分子を考えても、その中で多数の水素原子と相互作用している。また、固体の場合にはスピンの分子がトラップに凍結している場合でも、波動関数は数分子以上に広がっている場合があり [32]、その場合スピンは更に数倍以上の水素原子と相互作用する。こうして多数の水素原子と等しく相互作用するスピンについて考えると、分裂したピークの強度比は $I(k) = {}_{\infty}C_k$ ($k = 0, 1, 2, \dots$)、すなわち二項分布の極限である正規分布になる。

測定されたスペクトルがローレンツ関数型であるか正規分布 (ガウス関数型) であるかを調べることでスピンの各分子やトラップサイトに凍結しているか、移動できる状態にあるかの情報が得られる。更に、有機半導体の低温に置ける不均一 ESR スペクトルの解析によって、スピンの何分子の範囲で局在化しているかという情報や、局在範囲の分布が得られる [32]。

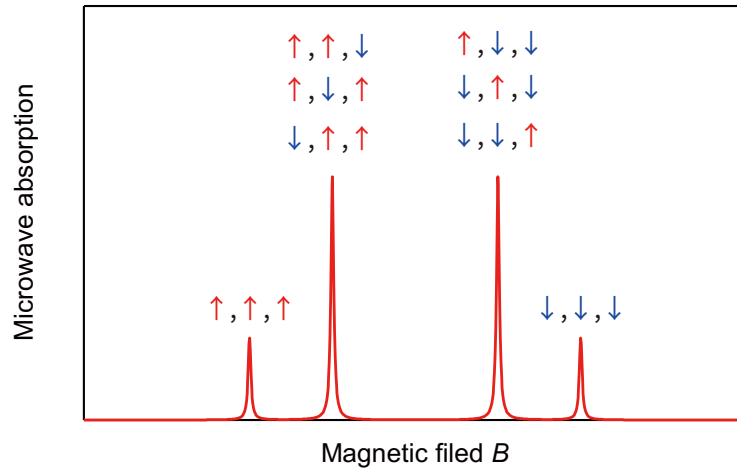


図 4.8 $\cdot\text{CH}_3$ ラジカルにおける ESR 測定のシミュレーション。マイクロ波吸収スペクトルの形で表示した。ピークの上にある矢印は、それぞれのピークに由来する 3 つの H 原子核のスピン量子数の組み合わせを表している。

4.4 実験

4.4.1 ESR 信号の感度と測定要求されるサンプルの条件

本測定では同一材料の単結晶を用いて Hall 効果測定と ESR 測定の両方を高精度に行う必要がある。特に、運動量緩和時間 τ_p の測定のためにはグレイン境界の影響を受けていない、本質的な移動度を Hall 効果から測定することが不可欠である。また、ESR 測定においても単結晶半導体を用いることで多結晶半導体を用いた場合と比べて、

- トラップの影響を受けていない、より本質的なスピンダイナミクスを測定することが可能である。
- ある特定の結晶軸に沿って、スピンダイナミクスの情報を明確に解析することができる。
- 前二項目の結果、ESR スペクトルと Hall 効果の結果を直接的に測定することが可能になる。

といったメリットが挙げられる。本研究では、これまで有機半導体の電界誘起 ESR 測定で着目されてきた局在スピンではなく、バンド状態にある非局在スピンの測定を目指している。そのため、単結晶のグレインと比較して結晶性が高いことが期待される単結晶半導体を用いることが望ましい。更に単結晶と多結晶の ESR スペクトルを比較することで、トラップ密度の差に由来する ESR スペクトルの温度依存性と散乱に由来する ESR スペクトルの温度依存性を分離することも可能になるだろう。また、多結晶半導体は結晶軸が一定方向に定まっておらず、ESR スペクトルは多数のピークが重なり合ったものとして現れる。単結晶を用いることで単一関数によるスペクトルのフィッティングが可能になり、スペクトル解析が明確になる。これらのメリットはスピン緩和時間と電荷の運動量緩和時間の比較が必要な本実験において非常に好ましい。



図 4.9 添田らによって報告された連続エッジキャスト法による大面積単結晶の作製 [46]。a、連続エッジキャストの模式図。b、対角位及び c、消光位における、C₁₀-DNBDT-NW 大面積単結晶の偏光顕微鏡像（クロスニコル反射像）。

一方で単結晶有機半導体の ESR スペクトルは測定感度を向上させることが困難であるという問題があり、これまでは室温における測定結果が報告されているのみであった [78]。ESR で測定されるスピンの測定限界 N_{\min} は Fehr より

$$N_{\min} = \frac{3k_B TV}{2\pi g^2 \mu_B^2 S(S+1)Q} \frac{\Delta B_0}{B_0} \sqrt{\frac{k_B T_d F B}{P_0}} \quad (4.44)$$

と見積もられている [79]。ここで V はマイクロ波空洞共振器の体積、 Q はその Q 値、 $\Delta B_0/B_0$ は共鳴磁場 B_0 と吸収線幅 ΔB_0 の比である。根号内は雑音理論に由来するもので T_d は検出器の実効温度、 F は雑音指数、 B は増幅器の帯域幅、 P_0 はマイクロ波電力である。 F は受信機のマイクロ波雑音以外にも、増幅器や検出器の雑音も総合的に含んでおり、完全に雑音の無い測定系では $F = 1$ であるが実際には $F > 1$ となる。標準的な測定として、 $Q = 5000$ 、 $T = T_d = 300$ K、 $\Delta B_0/B_0 = 0.001$ 、 $g = 2$ 、 $S = 1/2$ 、 $V = 50$ cm³、 $F = 10$ 、 $B = 1$ Hz、 $P_0 = 100$ mW を代入すると $N \sim 10^{11}$ となる。固体ゲートによって蓄積できる電荷は $\sim 10^{12}$ cm⁻² であるから、感度良く ESR 測定を行うためには少なくとも 1 cm² 程度の面積の単結晶 FET が必要になる。

そこで、本研究では測定に要求される

- バンド的な伝導が確認されている高移動度半導体
- 大面積単結晶の作製が可能である

を満たす材料として、3 章で、伝導機構や特性を議論した 3,11-didecyldinaphtho[2,3-*d*:2',3'-*d'*]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene (C₁₀-DNBDT-NW) を用いた。C₁₀-DNBDT-NW は移動度 12 cm² V⁻¹ s⁻¹ の高移動度が報告されており、Hall 効果測定により室温でバンド的な伝導特性を示すことが 3 章の実験により明らかになっている。また、連続エッジキャスト法により C₁₀-DNBDT-NW を用いた大面積単結晶膜を作製可能なことが添田らによって報告されており [46]、本研究に非常に適した材料である。

4.4.2 連続エッジキャストによる大面積単結晶薄膜の作製

連続エッジキャストは 2013 年に添田らによって報告された大面積単結晶の成長手法であり、3 章で単結晶成長に用いたエッジキャスト法 [27] の改良版という位置づけられている。連続エッジキャストの模式図を図 4.9a に示す。ブレードはエッジキャストで用いたガラスピースと同様の溶液保持機構である。

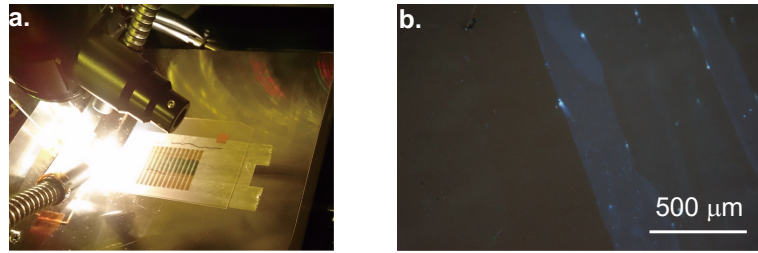


図 4.10 Parylene 絶縁膜状上の連続エッジキャスト。a、成膜後の基板。ステージはホットプレートになっており連続的に移動させることが可能になっている。b、parylene 上に成膜された結晶の偏光顕微鏡像（クロスニコル反射像）。

ただし、このブレードは基板に対して数十 μm 浮かせた状態で固定されている。ここでブレードに溶液を供給し続けたまま、基板を図 4.9a 上における右側に連続的に移動させる。その結果、結晶は基板の移動に沿って一軸方向に成長し、図 4.9b、c に示すような大面積の単結晶を得る。ブレードの幅や基板の移動距離を変えることで、任意の大きさの結晶を作製可能である。

本実験では C_{10} -DNBDT-NW の 0.025 wt% 3-chlorothiophene 溶液を連続エッジキャストに用いた。ブレード幅は 15 mm で、基板温度は 105°C とした。基板の移動速度と溶液供給速度はその都度調整が必要である。基板の移動速度に対して溶液供給速度が速すぎると、結晶の下に溶液が残ったままになり結晶が不均一なものになる。逆に溶液供給速度が遅すぎるとブレード周辺に溶液が無くなり結晶成長が止まってしまう。ESR 測定に用いたサンプルでは、基板速度を $30 \mu\text{m s}^{-1}$ 、溶液供給速度を 0.55 mm h^{-1} とした。またサンプル作製にフレキシブル基板を用いたため、基板がたわむことで基板温度が不均一になったり、ブレードに触れゲート絶縁膜が傷付いたりすることがあった。これらを防ぐため、弱粘性両面テープで全面固定し、ホットプレートとの密着性を向上させた（図 4.10a）。作製された結晶は図 4.10b に示すように良質な単結晶であった。

4.4.3 Hall 効果測定・四端子デバイス

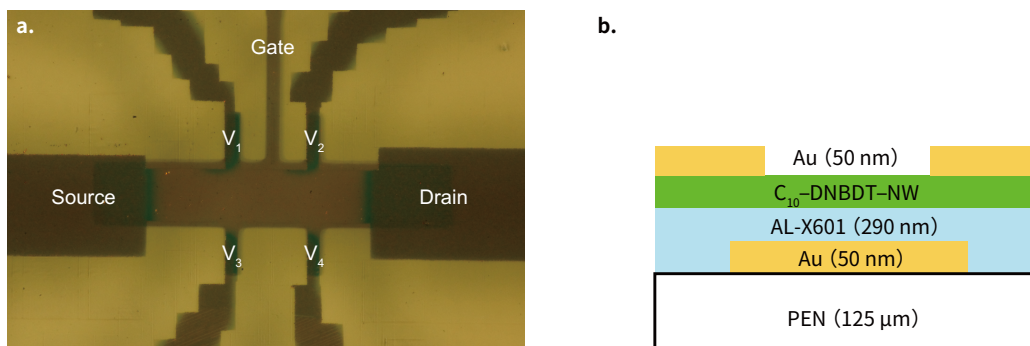


図 4.11 Hall 効果測定用 FET。a、デバイスの写真。b、デバイス構造

電荷の緩和時間を精密に測定するために、図 4.11a に示すような Hall バー構造のデバイスを作製した。デバイスの断面構造を図 4.11b に示す。FET のチャネル長は $L = 200 \mu\text{m}$ 、チャネル幅は $W =$

50 μm であり、四端子電極間の距離は $L_{4T} = 75 \mu\text{m}$ である。基板として厚さ 125 μm の polyethylene naphthalene (PEN) フィルム（帝人、Q65HA-125）を用いた。前処理をしていない PEN フィルムは典型的な低分子有機半導体と比べて大きな熱膨張率を有するため、デバイス作製後の温度変化によって FET 特性が大きく劣化してしまう。そのため、PEN フィルムを予め真空オーブンで 2 時間加熱することで、熱膨張の影響を低減させた状態で使用した。加熱後アセトンと 2-プロパノール中でそれぞれ 10 分ずつ超音波洗浄することで、加熱によって基板表面に現れた粒状のダイマーを取り除いた。ゲート電極として、厚さ 50 nm の金をシャドーマスクを用いて蒸着した。ゲート絶縁膜としては、非常に高い表面平坦性を有するフッ化物ポリマー（旭硝子、EPRIMA AL-X601）を用いた。厚さ 290 nm の EPRIMA AL-X601 をスピンコートによって成膜し、ホットプレートを用いて 150 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間加熱した。ゲート絶縁膜のキャパシタンスは複素インピーダンス法により測定し、 $C_i = 2.92 \text{ nF cm}^{-2}$ と見積もった。有機半導体はフッ化物ポリマー膜上で連続エッジキャスト法により成膜した。溶液保持構造となるブレードに溶液を供給し続けながら基板を一方方向に移動させることで、一方方向に向けての連続的な結晶成長が可能になる。この方法によって数 cm \times 数 cm の非常に大面積の単結晶が得られる。得られた基板上に厚さ 50 nm の金を蒸着し、ソース、ドレイン、及び四端子電圧電極を作製した。

4.4.4 大面積単結晶 C_{10} -DNBDT-NW FET の作製

電界誘起 ESR 測定用の単結晶サンプルについても同様に PEN 基板を用いて作製した。ただし、ESR 測定では 2.1 cm^2 という非常に大面積のゲート絶縁膜を必要とするため、スピンコートにより作製したポリマー絶縁膜ではピンホールによる漏れ電流が無視できない。そのため、ここでは特に絶縁性に優れたポリマーである parylene-SR (KISCO, dix-SR) の薄膜を chemical vapor deposition (CVD) 法によって成膜した。Parylene-SR の原料となるダイマー分子の粉末を、真空中において電気炉で 120 $^{\circ}\text{C}$ に加熱することで昇華させる。昇華したダイマー分子は分解炉となる電気炉に拡散し、680 $^{\circ}\text{C}$ で加熱されることで反応性の高いラジカル性のモノマーとなる。更にモノマーは室温に保たれた真空チャンバーまで拡散し基板上での重合反応によって parylene-SR が成膜される。 C_{10} -DNBDT-NW の単結晶は parylene-SR 上に連続エッジキャスト法を用いて成膜し 2 cm \times 6 cm という非常に大面積の単結晶トランジスタを得た（図 4.12）。図 4.12 に示す通り 1 枚の基板上にはトランジスタが 12 個作製されているが、その全てがチャンネル方向に c 軸が揃った単結晶 FET となる。作製された 12 個のトランジスタの内、良好な伝導特性を有する 7 デバイス（図 4.13）を重ね、ESR 測定を行った。この方法により FET に蓄積可能なスピンの数は $\sim 2.0 \times 10^{12}$ となるので ESR 測定に十分なスピン数を蓄積することが可能である。

ESR 測定ではサンプルを 300 K から 4 K の範囲で測定を行った。そのため、サンプルチューブ内はヘリウムに置換し低温でも水の結露や窒素が液化することを防止した。また、単結晶半導体と PEN 基板の熱膨張率の違いから、低温冷却後には結晶の割れにより FET 特性が低下することが懸念される。そのため測定前に測定サンプル一度 4 K まで冷却し、ESR 測定中にデバイスの特性劣化が生じないように気をつけた。最初の冷却によってサンプルを流れる電流量は 8 割程度にまで減少したが、2 回目以降の冷却では特性はほとんど変化せず、全測定を終えるまで安定な FET 特性を示した（図 4.14）。 C_{10} -DNBDT-NW 単結晶に生じるクラックは c 軸に対して平行に生じる傾向があり、本測定ではチャンネル方向とクラック方向が一致するように FET を作製している。そのためデバイスの移動度低下は最小限に抑えられたと考え

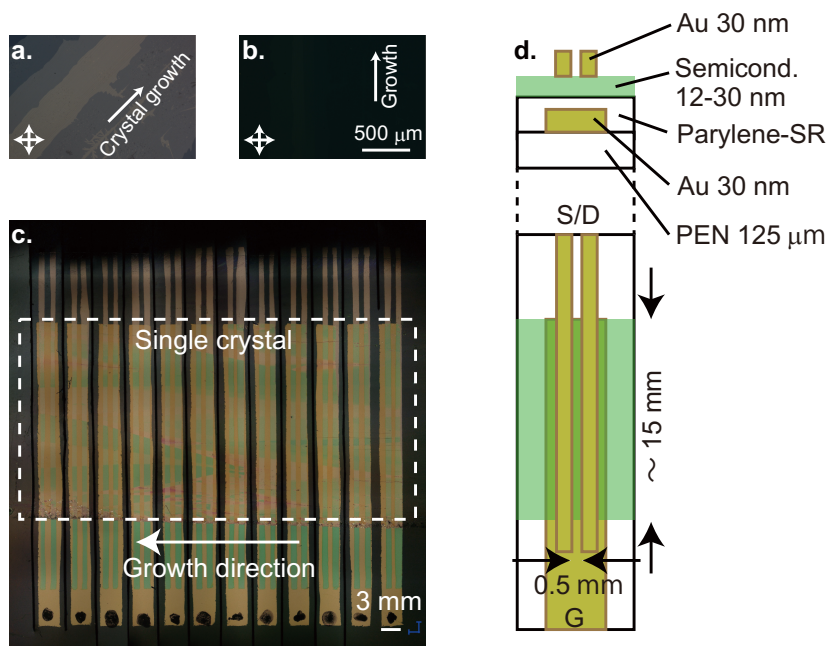


図 4.12 連続エッジキャスト法によって作製した ESR 測定用大面積単結晶 OFET。a、b、連続エッジキャスト法によって作製された単結晶薄膜（反射によるクロスニコル観察）。a では偏光子に対して結晶軸を 45° を傾けている。色の違いは分子ステップを表す。絶縁膜による干渉の効果で膜厚の差がはっきり見える。b では偏光子にそって結晶軸があり、消光状態で撮影している。c、ESR デバイスの写真。一度の連続エッジキャストで作製される基板全体を撮影した。白く囲んだ破線内に単結晶を塗布している。結晶が存在する領域では結晶の膜厚のばらつきにより電極の色がまだらに見える。結晶は写真の右側から左側に向かって結晶成長している。図中には 12 個 FET があり全ての FET で結晶方位が揃っている。d、作製されたデバイスの構造。

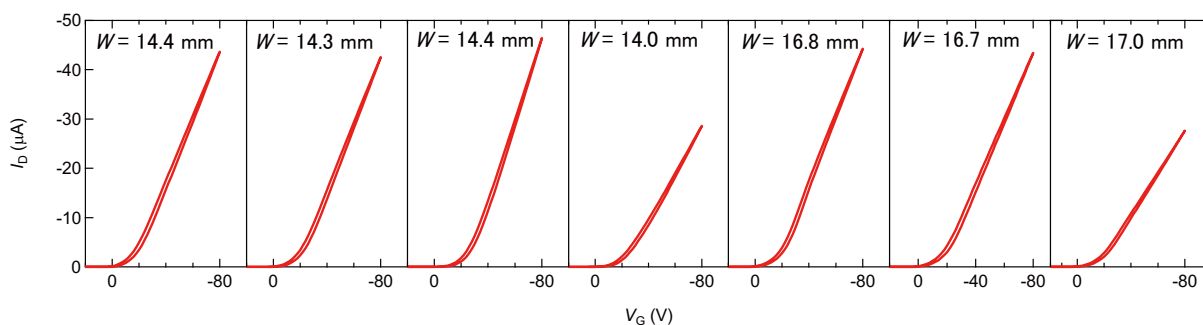


図 4.13 ESR 測定に用いた 7 デバイスの伝導特性。

られる。また、2 回目以降のサンプル冷却では既に結晶にクラックが生じている部分で熱膨張の差を緩和するため、測定終了まで FET 特性が安定だったのだと考えられる。

また、本実験では C_{10} -DNBDT-NW の蒸着多結晶膜サンプルについても作製し結果を比較した。基板や絶縁膜は単結晶サンプルのものと同様に作製し、 C_{10} -DNBDT-NW の蒸着は基板加熱 110°C の下で 0.5 \AA s^{-1} のレートで蒸着を行った。

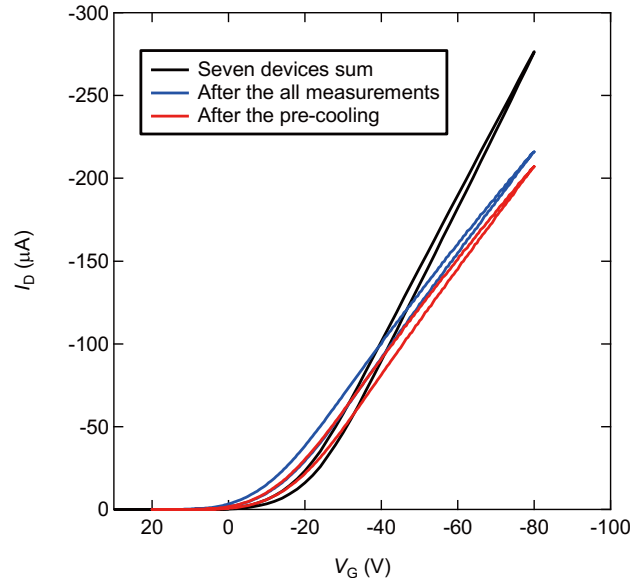


図 4.14 ESR 測定に用いるために 7 デバイスを並列接続したときの伝導特性。黒い線は図 4.13 で示された 7 つの電流特性の和である。赤い線はデバイスを 4 K まで冷却し、室温まで戻して測定したものの。青い線は本論文で示す全 ESR データを測定後に FET 測定を行ったものの。

4.5 運動量緩和時間の温度依存性

有機半導体において、これまで FET を用いた電荷の運動量緩和時間やその温度依存性の精密な見積もりは報告されていなかった。これは有機半導体の電気伝導が室温に置いてもバンド伝導とホッピング伝導の中間状態にあり、特定の伝導モデルを正確に適用することが困難なためである [3]。シリコンに代表される無機半導体では、キャリア伝導はバンド理論を用いてほぼ完全に表現され、運動量緩和時間 τ_p は移動度 μ と有効質量 m^* を用いて $\tau_p = \mu m^* / e$ の関係式により求めることができる [33]。また、その温度依存性は音響フォノン散乱や、光学フォノン散乱、不純物の効果を取り入れることによって精密な議論が行われている [64]。しかしながら、移動度にホッピング伝導の寄与がある場合には、電荷の伝導がトラッピングにより律速され τ_p を求めることができない。そのため緩和時間を精密に測定するためには、トランジスタの伝達特性や Hall 効果の温度依存性からキャリアがバンド伝導状態にあることを示す必要がある。そこで本節では、まず室温のトランジスタ特性や温度依存性から電荷のバンド伝導性を示した後、運動量緩和時間の温度依存性を示す。

4.5.1 室温における FET の特性と Hall 効果測定

有機半導体 FET の Hall 効果は測定に数時間掛かり、その間数 meV の微小な Hall 起電力を精密に測定し続けなければならない。デバイスには測定の間中 FET 特性が変化しない安定性や、接触抵抗が小さく短時間でキャリアの堆積が可能であることが要求される。そのため作製したサンプルを室温で測定し、安定性や接触抵抗が良好であることを確認した。また、同様に室温において、Hall 効果測定が適切に行え

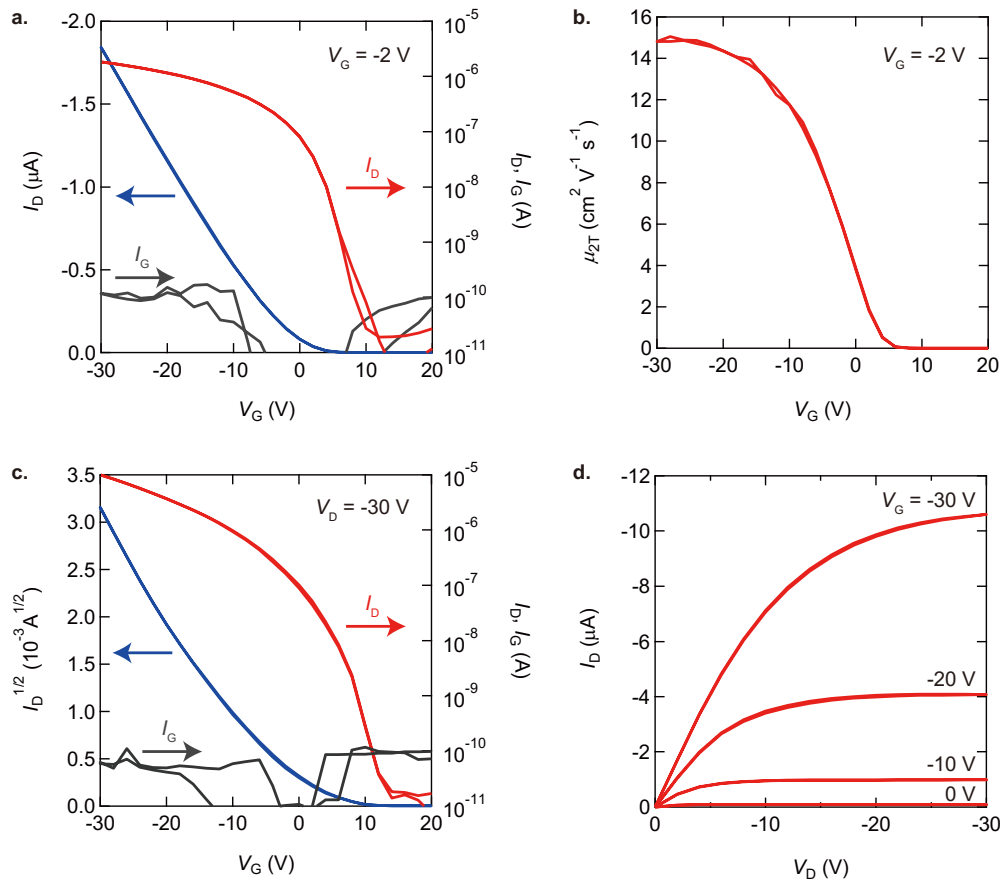


図 4.15 Hall 効果デバイスの 2 端子伝導特性。a、線形領域の伝達特性。b、線形領域で見積もった移動度のゲート電圧依存性。c、飽和領域の伝達特性。d、出力特性。

ることや、サンプルのバンド伝導性の確認を行った。

Hall 測定デバイスの室温における伝達特性を図 4.15 に示す。伝達特性は線形領域（図 4.15a）飽和領域（図 4.15c）共に on/off 比が 10^5 で、かつヒステリシスの小さい安定なデバイスであることを示している。線形領域における移動度は $V_G < -20$ V の領域でゲート依存性がほぼ無くなり（図 4.15b）、ホッピング伝導による影響が小さいことが分かる。また、出力特性も良好な飽和傾向や低ドレイン電圧領域における良好な線形性が得られており、オーミックな接触抵抗であると言える。

接触抵抗の影響を取り除いた本質的なトランジスタ特性は四端子測定により測定した。図 4.16a に示す通り、四端子電極により測定されたチャネル中の電位は on 領域でほとんどゲート電圧依存性が無い。そしてソース電圧（0 V）とドレイン電圧（ $V_D = -2$ V）をほぼ 3 等分する電圧を示していることから、チャネル中で電位がほぼ線型的に変化していることが分かる。 V_1 と V_3 及び、 V_2 と V_4 の間で僅かなずれがあるが、これは電極の位置に僅かに非対称性があったり、接触抵抗に位置的な依存性があったりするためではないかと考えられる（四端子電圧 $V_1 - V_4$ が表す電極は図 4.11a を参照）。そのような僅かなずれはあるものの、四端子伝導率や移動度（図 4.16b、c）はほぼ一致しており、適切に四端子測定ができていることを確かめられた。また、四端子移動度は、図 4.15b の二端子移動度とほぼ一致しており、 V_D のおよ

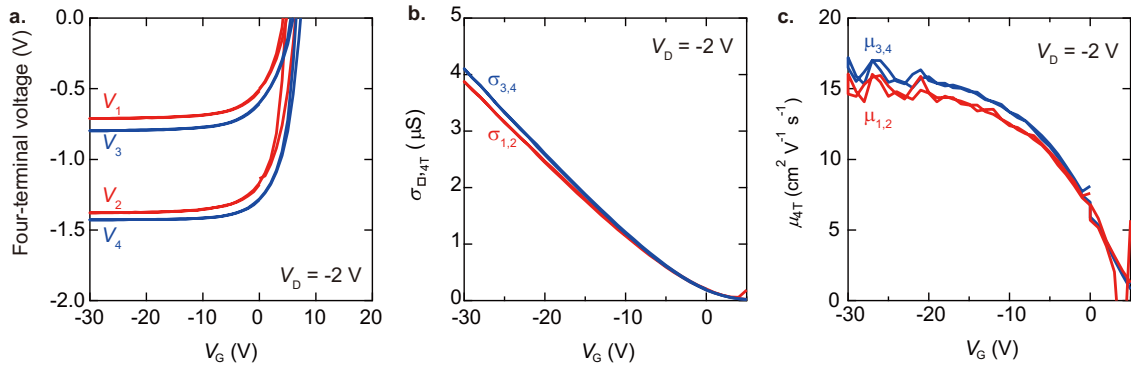


図 4.16 **C₁₀-DNBDT-NW** の四端子伝導特性。a、四端子電圧のゲート電圧依存性。b、伝導率のゲート電圧依存性。c、移動度のゲート電圧依存性。

そ 84 % がチャンネルに印加されている。

このデバイスに対して基板垂直方向に外部磁場を印加し、Hall 効果測定を行った。チャンネルに垂直な方向に測定された電圧 V_{trans} は外部磁場 B に対して非常に良く応答しており、精度良く Hall 起電力が測定されている (図 4.17a)。得られた Hall 係数の逆数 $1/R_{Hall}$ を V_G に対して表示すると図 4.17b のように非常に良好な線形性を示した。 $1/R_{Hall}$ の閾値は FET のターンオン電圧とほぼ一致しており、電荷が注入されるにつれて $1/R_{Hall}$ が増加していることが確認できた。また、 $1/R_{Hall}$ とキャリア密度 $ne = C_i(V_G - V_{on})$ と非常によく一致しており、室温でキャリア伝導がバンド的あるいは自由電子的であることが示された。

4.5.2 低温における FET の特性

300 K から 220 K までの移動度の温度依存性を測定した。図 4.18a に示す通り、移動度は各電圧で低温になるにつれ単調に増加しており、バンド的な電気伝導が実現していることが分かる。図 4.18b は $-30 V < V_G < -20 V$ の範囲で平均した電界効果移動度と Hall 移動度を温度に対してプロットしている。四端子測定によって見積もられた電界効果移動度と Hall 移動度が一致しておりコヒーレントな電気伝導が実現している [9, 10]。更に $T > 240 K$ の高温領域においては移動度の温度依存性がバンド伝導に典型的な冪関数 $\mu \propto T^{-0.85}$ によりフィッティングができています。このことから室温付近のキャリア伝導はトラップの影響が無視できる程度であり、ほぼ完全なバンド伝導をしていると分かった [80]。なお、 $T < 240 K$ で移動度が冪関数から外れる原因がトラップの影響によるものであることは、移動度のゲート電圧依存性 (図 4.18a) から明らかである。室温では移動度のゲート電圧依存性が非常に小さく、価電子帯に注入されたキャリアの電気伝導への寄与が大きい。一方で低温では高ゲート電圧領域においても移動度の V_G 依存性があり、キャリア伝導へのトラップの影響が無視できなくなっている。これは低温においては、キャリアのエネルギー分布が狭まり、同じ電荷量を蓄積した場合でもバンド順位を占めるキャリアの割合が減少するからである。もし、より高いゲート電圧を印加し、移動度の V_G 依存性が無くなるまでキャリアを蓄積することができれば低温においても移動度は $\mu \propto T^{-0.85}$ に従って増加するのではないかと期待できる。

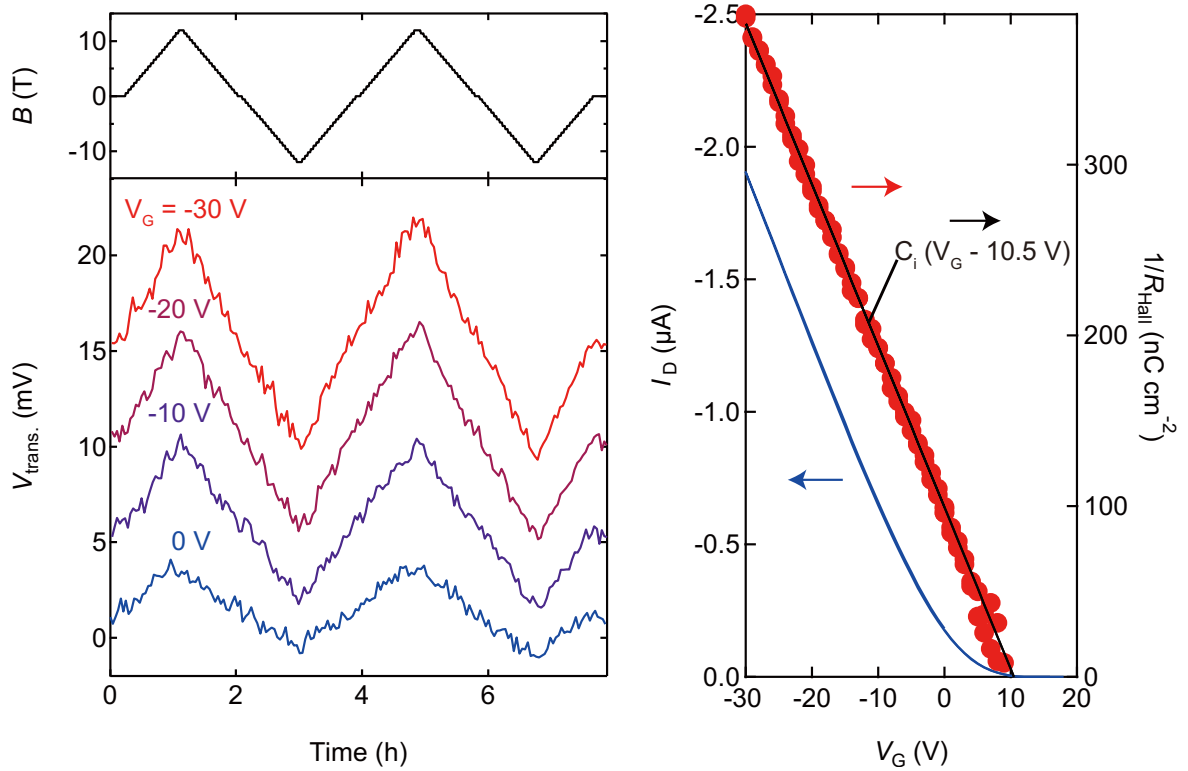


図 4.17 $\text{C}_{10}\text{-DNBDT-NW}$ 単結晶の室温における Hall 効果測定。a、磁場 B (上パネル) と Hall 起電力の応答 (下パネル)。b、線形領域における伝導特性 (青)、と Hall 係数の逆数 $1/R_{\text{Hall}}$ (赤)。 $1/R_{\text{Hall}}$ はキャパシタンスから見積もられた電荷量と比較を行っている。

以上に述べた電界効果移動度や Hall 移動度の温度依存性から、室温付近ではトラップの影響を受けていないバンド伝導的な電気伝導が実現されていることを確かめられた。この温度領域では電荷の運動量緩和時間は $\tau_p = e\mu/m^*$ により見積もることが可能である。運動量緩和時間 τ_p は測定された Hall 移動度と、DFT 計算によって求められた有効質量 $m_c^* = 1.0m_e$ を用いて計算した (図 4.18b の右軸)。運動量緩和時間は室温で 9.4 fs であり、低温になるにつれ $T^{-0.85}$ に従って増加する。

ここで、 $\mu \propto T^{-0.85}$ の温度依存性の原因についても考察する。移動度の温度依存性は電子系の次元性によって支配されている [22]。古くから知られているように電気伝導が一次元的である電荷移動錯体では移動度はおよそ T^{-2} に従う [81]。また、同じく伝導が一次元的であるルブレンにおいても、移動度の温度依存性は同様に T^{-2} に従うことがダイナミックディスオーダーモデルで明らかにされている [11]。一方で二次元電子系では、移動度が $\mu \propto T^{-1}$ に近い温度依存性を示すことが、同様にダイナミックディスオーダーのモデルで示されている [29, 82, 83]。 $\text{C}_{10}\text{-DNBDT-NW}$ の有効質量は伝導面内で $m_b^* = 2.1m_e$ 、 $m_c^* = 1.0m_e$ と異方性が小さいために、二次元系におけるキャリア散乱の温度依存性が示されたのだと考えられる。

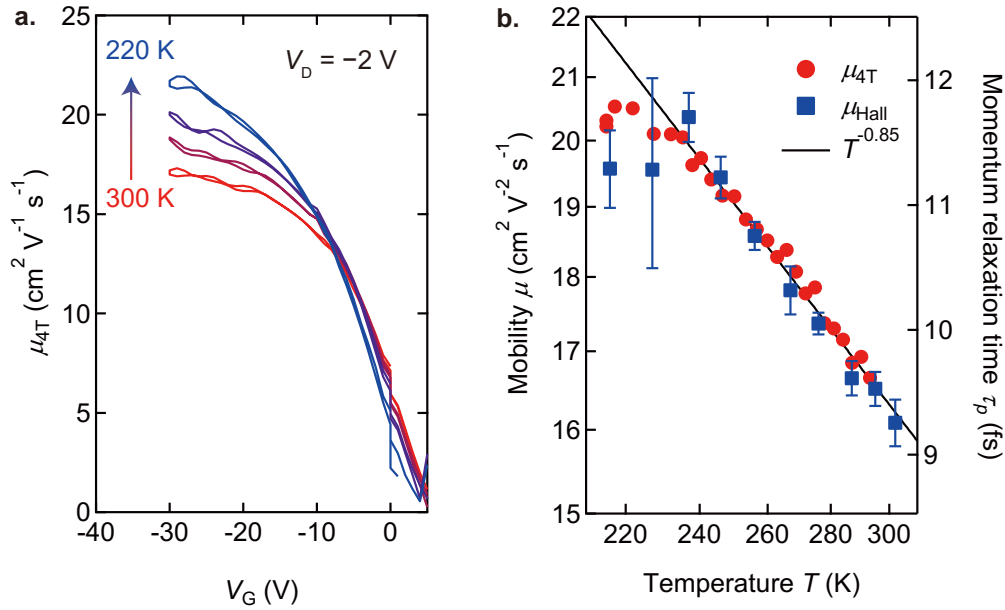


図 4.18 伝導特性の温度依存性。a、代表的な温度における四端子移動度のゲート依存性。b、移動度の温度依存性。右軸には $m^* = 1.0m_e$ としたときの移動度に対応する緩和時間を表している。

4.6 単結晶有機半導体のスピンドायナミクス

電界誘起 ESR により有機半導体のスピンドायナミクスの測定を行った。この節ではまず、室温における ESR 測定の結果を示し、単結晶 FET を用いて高感度に電界誘起 ESR 測定に成功したことを確認する。それと同時に単結晶サンプルと多結晶サンプルを比較することで、単結晶半導体ではより本質的なバンド伝導が実現していることを示す。そして測定された単結晶有機半導体におけるスピン緩和時間の温度依存性を運動量緩和時間と比較することで、有機半導体のスピン緩和機構を明らかにする。本実験によって確かめられたスピン緩和機構のモデルとスピン緩和時間の温度依存性から、FET では測定することが難しい低温におけるキャリア散乱の温度依存性の予測を試みる。また、この節の最後では 4 K の低温までのキャリア散乱や移動度を考察すると共に、有機半導体のスピン媒体としての有用性を示す。

4.6.1 ESR スペクトルのゲート電圧依存性

室温において ESR 測定を行い、蓄積されたスピンに対して適切に測定できていることを確かめた。図 4.19 は単結晶 C_{10} -DNBDT-NW の ESR スペクトルを様々なゲート電圧の下で測定したものである。外部磁場は基板垂直方向に印加して測定している。ゲート電圧の印加に対して信号強度が単調に増加しており、ゲートによって注入されたスピンが適切に測定されている。ESR スペクトルの積分強度から蓄積されたスピン密度の見積もりを行った。図 4.19 は単結晶及び多結晶サンプルで測定された ESR スペクトルのゲート電圧依存性を FET 特性と共にまとめたものである。スピン数は図 4.20b,d に示した。ESR スペクトルから見積もったスピン密度はゲート絶縁膜のキャパシタンスから見積もったキャリア密

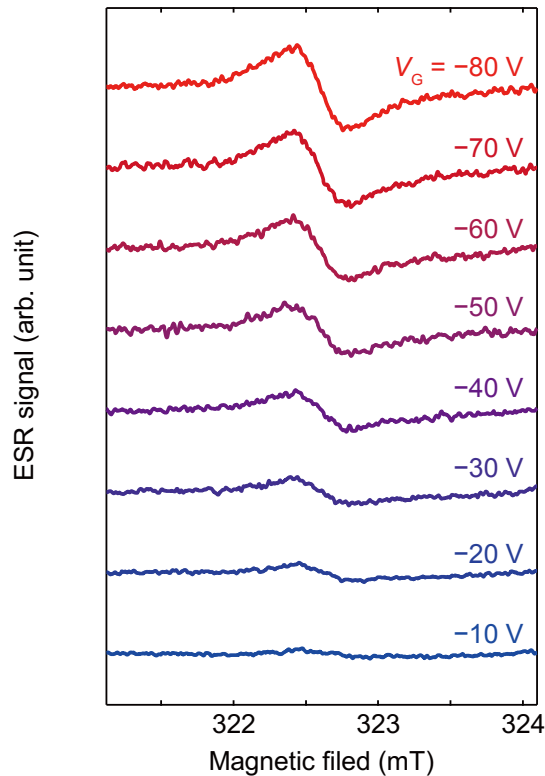


図 4.19 室温で測定した ESR スペクトルのゲート電圧依存性。

度と非常に良く一致しており、ESR によって注入されたキャリアのスピンが精密に測定されていることが確かめられた。また、単結晶 C_{10} -DNBDT-NW では FET 移動度 $\mu = 4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、多結晶では $\mu = 0.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と 10 倍程度異なるが、線幅についてはほぼ同じ値を示している。これは、スピンダイナミクス自体は単結晶と多結晶のグレイン内で大きな違いが存在しないことを示唆している。単結晶についても多結晶についても室温では十分に運動による先鋭化が生じており、スピン緩和はスピン-軌道相互作用など他の緩和機構によるものであることが考えられる。

4.6.2 ESR スペクトルの角度依存性

有機半導体は構造的に異方性の大きい材料であり、ESR スペクトルも大きな角度依存性を示す。 g 値の異方性は、結晶中の分子の配向を表す重要な指標である。

基板垂直方向 (a^* 軸方向) 及び平行方向 (c 軸方向) に磁場を印加し ESR スペクトル測定した (図 4.21)。単結晶サンプルでは基板垂直方向に対しても水平方向に対しても一つのローレンツ関数で良くフィッティングできている (図 4.21a)。これは半導体スピン系が均一な状態であり、ただ一つの共鳴条件をスピン集団として持っていることを示している。連続エッジキャスト法によって作製された単結晶サンプルは実際に結晶全体に渡って分子配向が揃っており、特定の軸方向でスピン緩和が直接測定可能であることが確かめられた。一方で多結晶サンプルの ESR スペクトル (図 4.21b) は、基板垂直方向に対しても基板水平方向に対しても一つのローレンツ関数でフィッティングすることはできなかった。これは多結

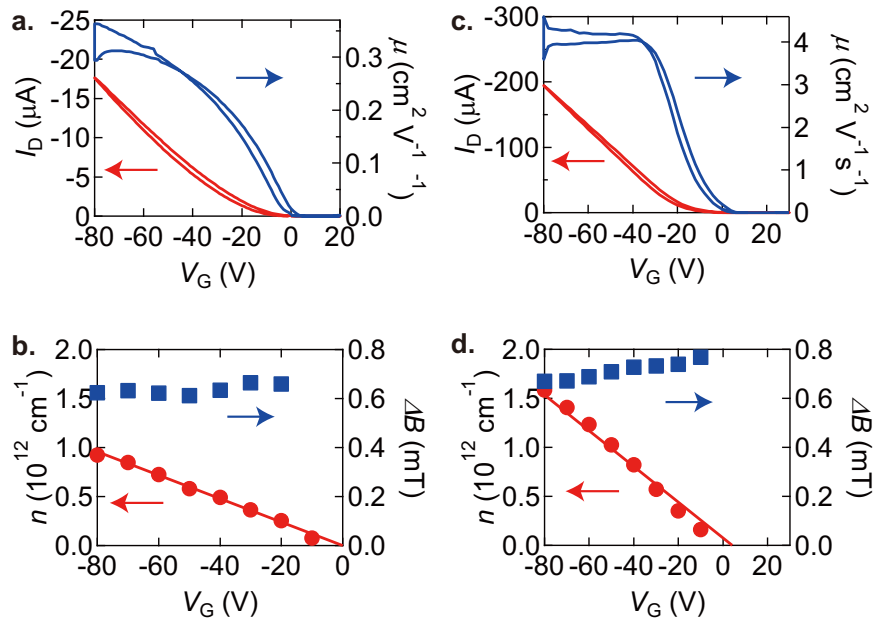


図 4.20 FET の伝導特性と ESR スペクトルの積分強度・線幅のゲート電圧依存性。

晶サンプルでは単結晶と同様に配向している分子のほかに結晶構造の乱れた部分があり、その分子にスピンの蓄積していることを示している。また、基板水平方向に測定した ESR スペクトルは典型的な多結晶スペクトルであり、様々な向きの結晶由来のピークが重ね合わされて生じたスペクトルである。

g 値の異方性を DFT によるシミュレーションで求め、分子の配向を確かめた。このシミュレーションには Gaussian 09 を使い、UB3LYP 汎関数と 6-31G(d) 基底関数により計算を行った。この汎関数では、 g シフトが本来の値より定数倍程度小さく計算されるが、その大小関係から分子の配向を定めることができる。シミュレーションの結果 g 値の主軸は図 4.22 の g_x 、 g_y 、 g_z 方向であり、各方向の g 値は $g_x = 2.00707$ 、 $g_y = 2.00428$ 、 $g_z = 2.00262$ と見積もられた。ESR 測定によって得られた g 値の異方性と、DFT によって予測される g テンソルを比較すると、基板垂直方向に最も大きな g 値を持っており g_x 方向に近い a^* 軸に平行であることが確かめられる。単結晶において基板平行に測定したスペクトルの g 値は 2 番目に大きく、これはチャンネルと平行に c 軸が配向していることと良く一致する。次に、多結晶サンプルにおいて $g = 2.003$ で測定されたピークについて考察を行う。このピークの g 値は c 軸方向に観測される g 値よりも更に小さく、 g_z 由来のピークであることが分かる。これは、基板上にフェイスオン配向した分子に由来する分子が存在していることを示唆している。フェイスオン配向した分子が、グレイン内に存在するのかグレイン間に存在するのかは確かではないが、これら 2 つのピークで、積分強度を比較すると、($g = 2.011$ のピーク積分強度) : ($g = 2.003$ のピークの積分強度) = 85 : 15 であり、堆積したスピンのおよそ 15 % がフェイスオン配向した分子に蓄積していることが分かる。

また、チャンネル方向に磁場を印加し測定したデータを見ると、単結晶のものより非常にブロードなピークが得られている。これは基板面方向にランダムに配向した多結晶由来のピークが足し合わされた結果である。多結晶半導体のグレイン内では少なくとも 85 % の分子はエッジオン配向している。しかし面内方向には b 軸と c 軸がランダムに配向しており、基板水平方向に磁場を印加したとき g 値の異なるスピンの

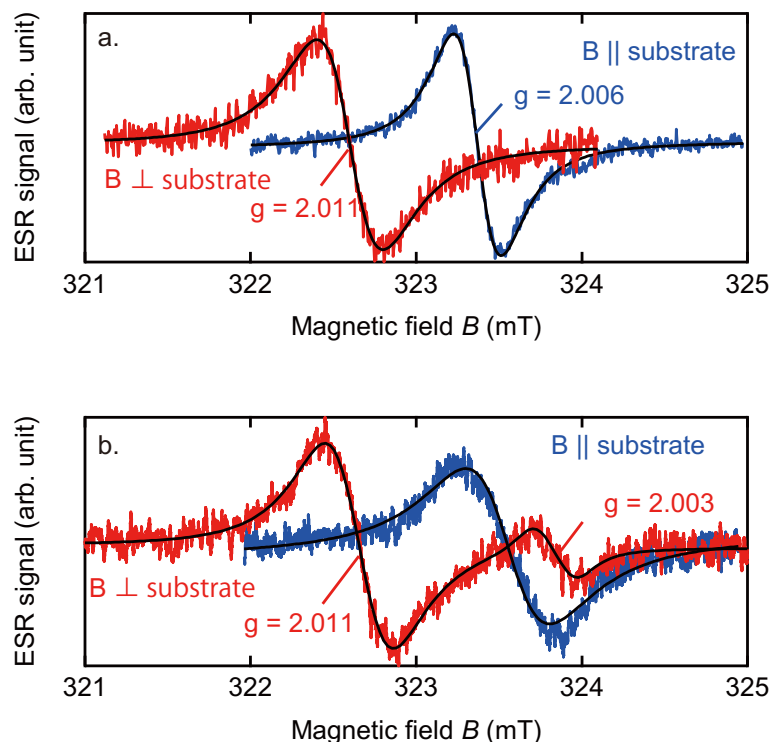


図 4.21 単結晶 (a)、多結晶 (b) C_{10} -DNBDT-NW における ESR スペクトルの異方性。基板垂直 (赤) 及び平行 (青) 方向に外部磁場 B を印加して ESR 測定を行った。測定の間、ゲート電圧 $V_G = -80$ V を印加している。

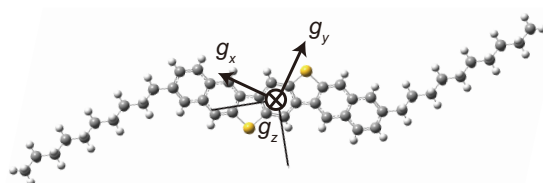


図 4.22 異方的な g 値の主軸。

多数存在した系となる。そのため図 4.21b のようなブロードなピークが得られる。

ここで議題を有機半導体のスピン緩和機構に移す。有機半導体と同様の分子性固体である電界移動錯体では、ESR スペクトルの角度依存性をもとにスピン緩和機構を確かめられることがある [84–86]。(4.6) 式において g シフト Δg に対して異方性 $\Delta g(\theta)$ を持たせて、線幅と g シフトの相関を取る手法である。それらの文献では、 Δg^2 と線幅 B_{FWHM} が同位相で変化する場合に EY 機構、位相差がある場合には他の機構によるものであると考察されている。それに倣い、単結晶 C_{10} -DNBDT-NW についてはより細かく角度依存性の測定を行った (図 4.23)。図 4.23a に示すように、基板角度を外部磁場に対して変化させるにつれてピークの位置は滑らかに変化し、それに伴って線幅の変化も見られた。図 4.23b では Δg^2 と B_{FWHM} を角度に対して角度依存性を示した。それらを比較するとは Δg^2 と B_{FWHM} が同位相で変化していることが確認できる。しかし図 4.23c のように B_{FWHM} の Δg^2 依存性を見ると、関係式 (4.6) を定量的には満たさない。(4.6) 式では B_{FWHM} と Δg^2 が完全に比例することを要求しているのに対して、

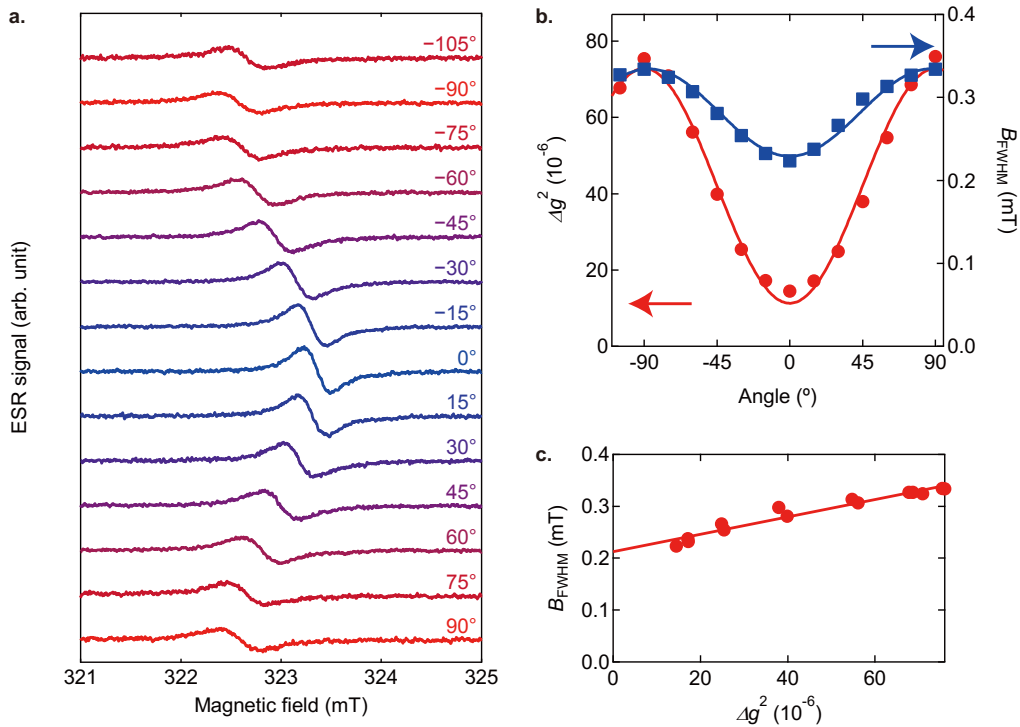


図 4.23 単結晶 C_{10} -DNBDT-NW で測定した ESR スペクトルの角度依存性。a、角度を変化させながら測定した ESR スペクトル。b、 Δg^2 と線幅の角度依存性。c、線幅の Δg^2 依存性。

図 4.23c では B_{FWHM} にオフセットが加わった一次関数的な Δg^2 依存性を示している。これはスピン緩和が EY 機構によるものであると報告されている $(BEDT-TTF)_2I_3$ [84] 等と同様の異方性である。これは元々の EY 効果が異方性を考慮せずに立式されたものであるからである。Wigner-Seitz 胞内でポテンシャルエネルギーに球対称性が無い場合には式を書き換える必要があることは Elliott 自身によって論文内で指摘されている [87]。また、通常の金属・半導体内ではスピン-軌道相互作用が核のごく近傍のみで働くことから、普通この範囲でポテンシャルエネルギーが球対称だと考えても問題は生じにくいとしているが、有機半導体では Wigner-Seitz 胞内にスピン-軌道相互作用の大きい硫黄原子が 4 原子存在するためこの仮定も成り立ちにくいであろう。そのため、有機半導体のスピン緩和機構を確認するためには、運動量緩和時間とスピン緩和時間と温度依存性を議論する必要がある。

4.6.3 低温の ESR スペクトル

有機半導体のスピン緩和機構をより確かに確認するため、低温の ESR スペクトルを議論する。300 K から 4.3 K までの単結晶 C_{10} -DNBDT-NW の ESR スペクトルを図 4.24 に示す。この測定では単結晶サンプルと多結晶サンプルを比較するため、基板垂直方向に地場を印加し ESR 測定を行っている。有機半導体における ESR スペクトルの線幅は、スピン-軌道相互作用や超微細相互作用の影響で非常に大きな温度依存性を持つ。

図 4.24b は ESR スペクトルをローレンツ関数でフィッティングすることで得られた半値幅を温度に対

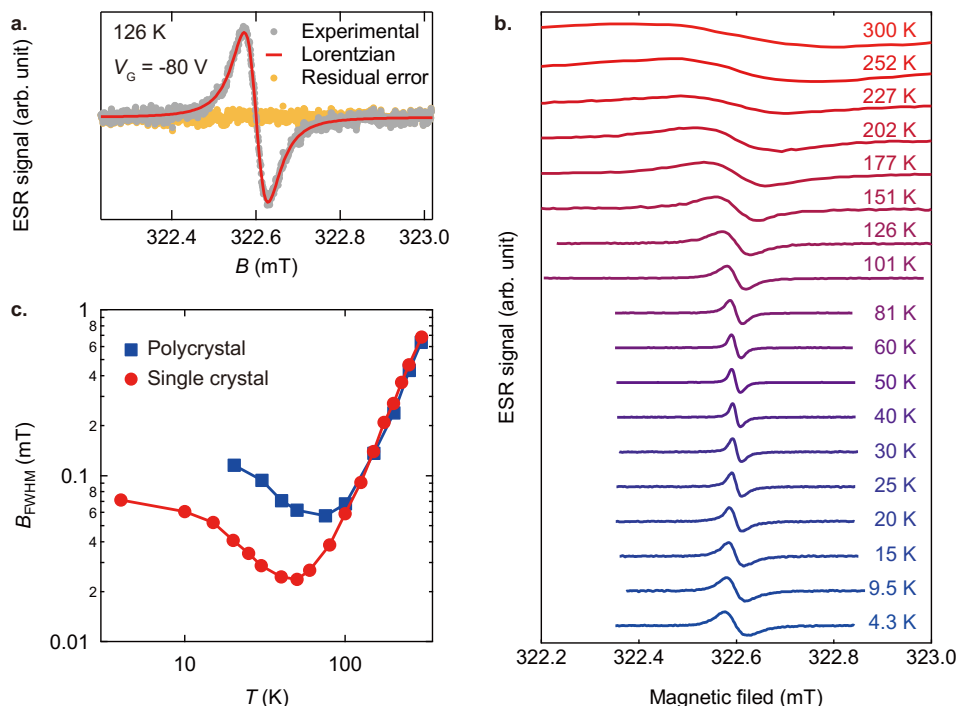


図 4.24 ESR スペクトル線幅の温度依存性。a、典型的な ESR スペクトルとローレンツ型関数によるフィッティング。灰色の点は生データ、赤い実線はフィッティング関数を表す。黄色い点はフィッティングの残差である。b、ESR スペクトルの温度依存性。a と同様に外部磁場を基板垂直方向に、ゲート電圧を $V_G = -80$ V 印加して測定した。縦軸は各温度におけるピーク強度が等しくなるように規格化している。c、線幅の温度依存性。多結晶（青色）と単結晶（赤色）の線幅を比較した。グラフは両対数スケールで表示されている。

して両対数スケールで表示している。図では単結晶と多結晶の C_{10} -DNBDT-NW について半値幅の比較を行っている。線幅は $T < 100$ K の低温領域において、温度上昇に対して線幅が減少する振る舞いを示している。この温度依存性は運動による先鋭化を示唆している。低温では、トラップ間を遷移するホッピング的な伝導をしており、温度上昇に伴ってスピンのトラップ間を遷移する頻度が上昇する。そして、それにつれて先鋭化が生じている。この温度領域で単結晶と多結晶半導体の ESR スペクトルについて各温度で比較すると、多結晶サンプルでは単結晶のものより 2 倍程度線幅が広い。

先鋭化の理論によると、先鋭化された状態における線幅は、トラップ間の遷移間隔 τ_c を用いて

$$\Delta B_{FWHM} = 2\gamma \langle \Delta B_{local}^2 \rangle \tau_c \quad (4.45)$$

と表される。ここで、 $\langle \Delta B_{local}^2 \rangle$ は局所磁場の二次モーメントであり、スピンの分子やトラップに完全に凍結しているときの線幅から求まる。すなわち、単結晶サンプルは低温キャリア伝導がトラップにより支配されている領域においても、多結晶に比べて約 2 倍の頻度でトラップ間を遷移していることを意味している。多結晶サンプルではキャリアの約 15 % が、フェイスオンした分子に蓄積されていることを既に述べたが、分子配列の乱れだけではなく、ダイナミクスについて考えても、多結晶サンプルのキャリア伝導はよりトラップに強く支配されており、グレイン内の伝導とはいっても単結晶の伝導とは異なっていることが分かる。

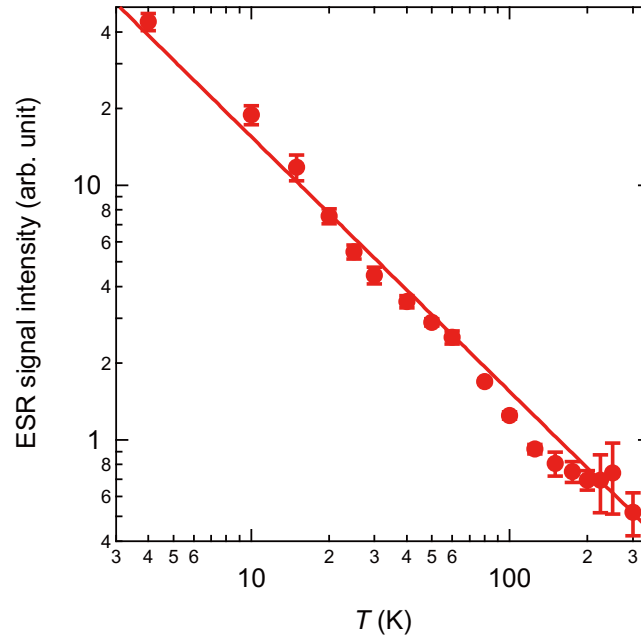


図 4.25 積分強度の温度依存性。

次に単結晶における ESR スペクトルの積分強度の温度依存性を示す（図 4.25）。ESR 信号積分強度は磁化率に比例するため、C₁₀-DNBDT-NW の磁化率の温度依存性は Curie 則に従うことが分かる。通常キュリー則は局在スピンのみで見られ、金属では磁化率が温度に依存しない Pauli 磁性が見られる。このことから、一見 C₁₀-DNBDT-NW のバンド伝導性と矛盾するように感じられるが、非縮退半導体では非局在電子についても Curie 磁性で見られる温度依存性を示す。ここではその説明のため非縮退半導体の非局在電子について磁化率の定式化を行う。

有機半導体 FET では、ゲート絶縁膜との界面のみに電荷が蓄積しているため電子系は二次元フェルミガスであると考えられる。このとき半導体の状態密度 (DOS) $D(E)$ は

$$D(E) = \begin{cases} 0 & (E > E_V) \\ D_0 = \frac{\sqrt{m_x^* m_y^*}}{\pi \hbar^2} & (E \leq E_V) \end{cases} \quad (4.46)$$

で与えられる。ここで E_V は荷電子帯上端のエネルギー、 m_x^* と m_y^* は主軸方向の有効質量を表す。C₁₀-DNBDT-NW について $m_x^* = 1.0 m_e$ と $m_y^* = 2.1 m_e$ を用いると $D_0 = 6 \times 10^{14} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ と状態密度を求められる。簡単のため、トラップ準位が存在しない理想的な結晶について、ゲートによって堆積された正孔の密度 n_h を考える。Fermi 分布関数

$$f(E) = \left[1 + \exp \left(\frac{E - \mu'}{k_B T} \right) \right]^{-1} \quad (4.47)$$

を用いると、蓄積された正孔密度について

$$n_h = \int_{-\infty}^{\infty} D(E) (1 - f(E)) dE \quad (4.48)$$

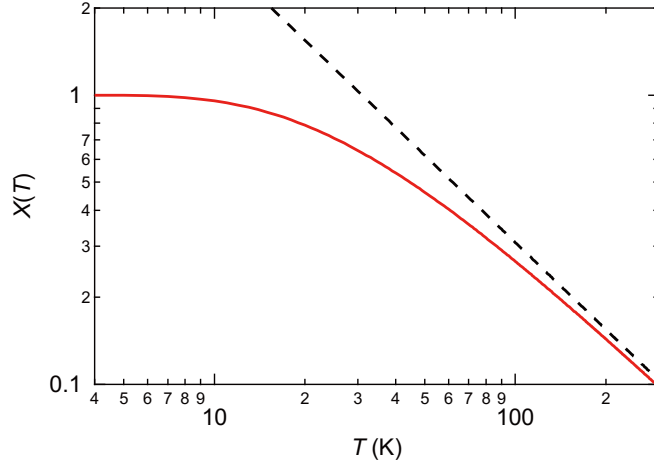


図 4.26 シミュレーションによる磁化率 χ の温度依存性。赤い実線は理想的な結晶における χ を表し、 $T < 20$ K で Pauli 常磁性に固有な温度に依存しない。黒い点線は荷電子帯に存在するホール n_h が十分少ないという条件の下での温度依存性である。

が成り立つ。ここで μ' はフェルミ準位とした。ゆえにフェルミ準位について

$$\mu' - E_V = -k_B T \log \left(\exp \left(\frac{n_h}{D_0 k_B T} \right) - 1 \right) \quad (4.49)$$

を得る。室温の場合を考えると、 $\mu' - E_V = 56$ meV となり、フェルミ準位は荷電子帯上端よりも約 56 meV 高いエネルギーに存在することが示される。また、 $\mu' - E_V = 0$ となる T について解くことで 48 K 以下で縮退半導体となる可能性があることが示唆される。実際には有機半導体には多数のトラップ準位が存在しているため、縮退半導体となるのは更に低い温度かつトラップ準位の数に十分に少ない場合に限られる。弱磁場近似の下で磁化率 χ を求めると

$$\begin{aligned} \chi &= \lim_{B \rightarrow 0} \frac{g\mu_B}{2} \frac{n_{h\uparrow} - n_{h\downarrow}}{\mu_0^{-1} B} \\ &= \frac{1}{4} g^2 \mu_0 \mu_B^2 D_0 \left[1 + \exp \left(\frac{\mu' - E_V}{k_B T} \right) \right]^{-1} \\ &= \frac{1}{4} g^2 \mu_0 \mu_B^2 D_0 \left[1 - \exp \left(-\frac{n_h}{D_0 k_B T} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.50)$$

を得る。ここで、 $n_{h\uparrow}$ と $n_{h\downarrow}$ はそれぞれ $n_{h\uparrow} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} D(E + \frac{1}{2} g\mu_B B) (1 - f(E)) dE$ と $n_{h\downarrow} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} D(E - \frac{1}{2} g\mu_B B) (1 - f(E)) dE$ である。また、最後の変形では (4.49) 式を用いた。ここで (4.50) 式について、バンドにある電荷が十分に少ないときには $1 - \exp(-n_h/D_0 k_B T) \sim -n_h/D_0 k_B T$ が成り立ち χ は Curie 則に従う。これらの結果をまとめると図 4.26 のようになる。ゲートによって堆積した電荷の全てがバンドにある場合には $T < 20$ K で χ の Pauli 磁性で見られる温度非依存性が予測される。電荷がトラップされる割合が増加するにつれて Pauli 磁性の温度依存性へと移り変わる温度が低下し、バンドに存在するキャリア量が少ないという条件では Curie 則に従う。ESR の結果からも 20 K では運動による先鋭化がかなり失われており (図 4.24)、大部分のキャリアが瞬間的に局在状態にあると考えられる。

4.6.4 飽和特性による T_1 の測定

スピン-格子緩和時間 T_1 は ESR 信号の積分強度についてマイクロ波強度依存性を求めることで測定した。ESR スペクトルのマイクロ波強度依存性を代表的な温度について図 4.27 に示す。250 K から 4 K の低温まで、各スペクトルはローレンツ関数型であり、4 K においても飽和による線幅の増加が見られる。これは、低温においてもキャリアが完全にはトラップに凍結していない、モバイルな状態であることを示唆している。このことは 20 K 以下で完全に不均一なスペクトル形状になるペンタセン [31] と対照的である。

各温度における積分強度のマイクロ波強度依存性を図 4.28 に示す。積分強度は各温度において (4.43) 式を用いて非常に良くフィッティングされている。低温でスピン緩和時間 T_1 が長くなるために、飽和が生じるマイクロ波強度は単調に低下している。フィッティングによって得られた P_s をもとに、(4.40) 式を用いてスピン-格子緩和時間 T_1 を得た。スピン-格子緩和時間 T_1 は、スピン-スピン緩和時間 T_2 、運動量緩和時間 τ_p と共に図 4.28 にまとめた。次節からはこれら 3 種類の緩和時間の温度依存性を比較、考察する。

4.7 単結晶 C₁₀-DNBDT-NW のスピン緩和機構

C₁₀-DNBDT-NW のスピン緩和時間及び運動量緩和時間から、スピン緩和機構について議論を行う。

まず、 T_1 、 T_2 と τ_p の値を室温で比較する。EY 機構ではスピン緩和時間と運動量緩和時間との間に (4.5) 式により $\tau_p/T_1 \sim \tau_p/T_2 = \alpha$ の関係が与えられる。300 K では運動量緩和時間が $\tau_p = 9.4$ fs (図 4.18b)、スピン緩和時間が $T_1 = 25.9$ ns、 $T_2 = 16.6$ ns (図 4.29) と測定値が得られている。これらの比を取ると $\tau_p/T_1 = 3.6 \times 10^{-7}$ 、 $\tau_p/T_2 = 5.6 \times 10^{-7}$ の関係を得る。運動量緩和時間とスピン緩和時間の比は、キャリアが一度散乱される際にスピン緩和が生じる確率を意味する。すなわち、 τ_p/T_1 の値からキャリアがフォノンに散乱される度におよそ 3 百万分の 1 の確率でスピンスピンフリップが生じるということが分かる。一方 (4.6) 式の α は、同様に散乱中心におけるスピン緩和の確率を表し、理論値は $\alpha \sim 6 \times 10^{-7}$ と見積もられる。ここで、ESR のピーク位置から $g = 2.011$ 、(4.6) 式の m^* は状態密度に由来するものであるから、系が二次元的であることを考慮して $m^* = (m_b^* m_c^*)^{1/2} = 1.4 m_e$ とした。 E_G は無機半導体の場合には荷電子帯-伝導体間のバンドギャップを用いるが、C₁₀-DNBDT-NW の場合では一つ下の準位までのエネルギーギャップが最も近いことを考慮して $E_G = 0.4$ meV とした。ESR と Hall 効果測定を用いて測定したスピン緩和確率 τ_p/T_1 、 τ_p/T_2 と EY 機構で予測される緩和確率 α よく一致していることから C₁₀-DNBDT-NW 単結晶における EY 機構の妥当性が示唆される。

運動量緩和時間とスピン緩和時間の温度依存性からスピン緩和機構が EY 機構によるものであることを確認する。図 4.29 にこれまでの実験結果で、Hall 効果測定によって求めた τ_p や ESR 測定によって求めた T_1 、 T_2 がまとめられている。ここで τ_p は (4.7) 式との比較のために $\tau_p T^{-2}$ の形で表示している。この図は両対数スケールで表されているため、冪関数が直線として描かれている。また、 T_1 、 T_2 は左軸 $\tau_p T^{-2}$ は右軸でプロットされているが、左右の軸の桁数を揃えているため平行な直線は温度依存性に比例関係があることを示している。図 4.29 を見ると $T > 100$ K で T_1 、 T_2 と $\tau_p T^{-2}$ が比例しており

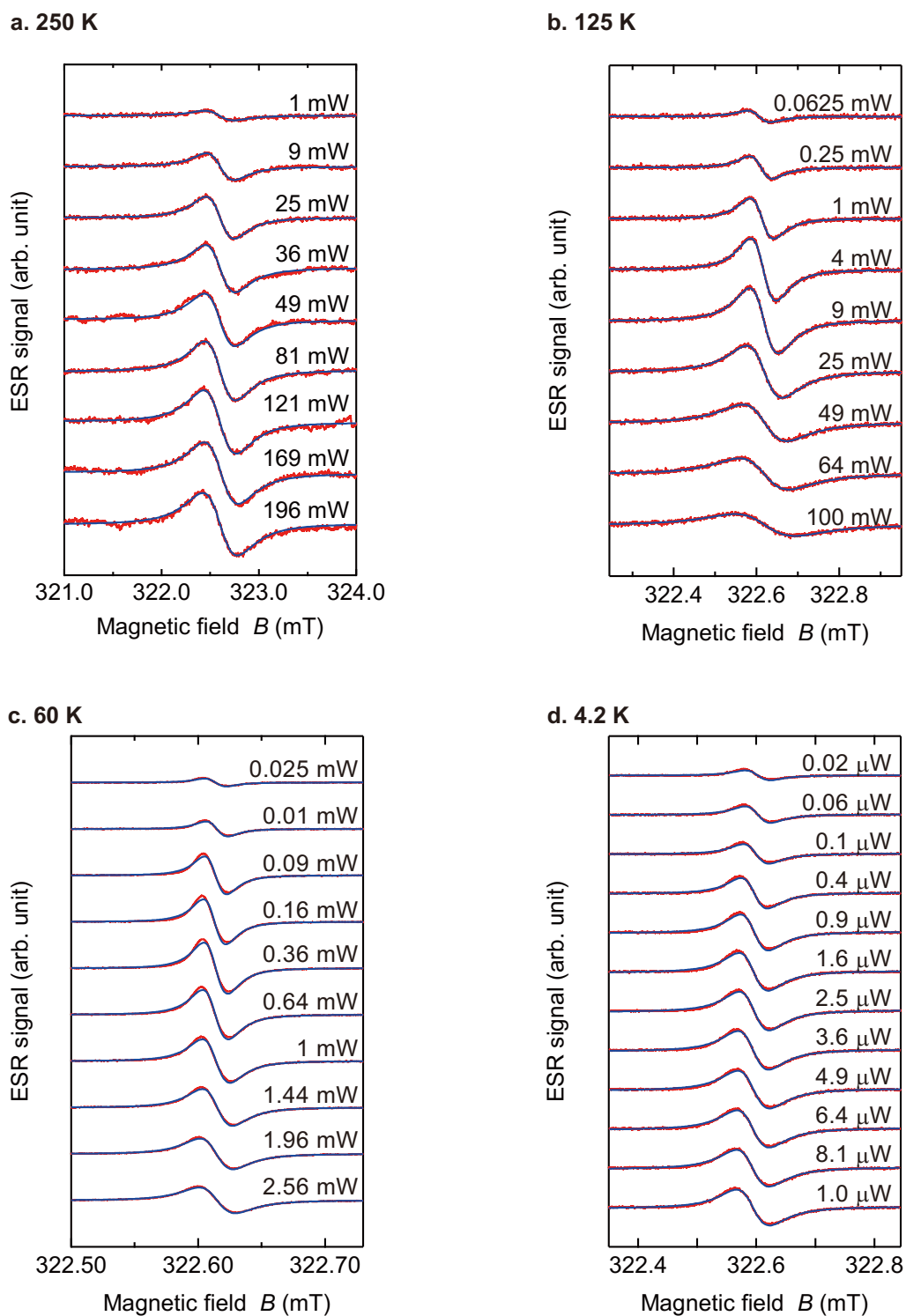


図 4.27 代表的な温度における ESR スペクトルのマイクロ波強度依存性。a は 250 K、b は 125 K、c は 60 K、d は 4.2 K で測定したものである。赤い線は生データ、青い線はローレンツ型のフィッティング関数である。

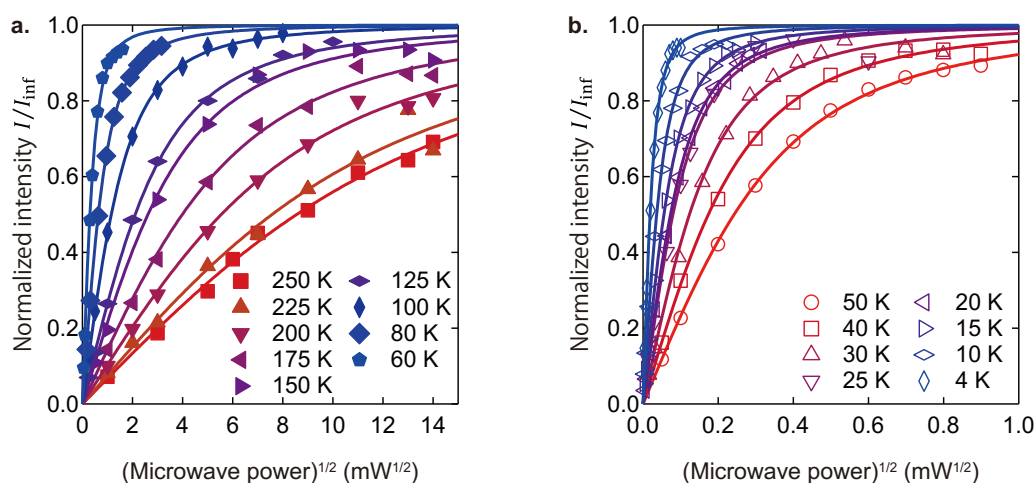


図 4.28 積分強度の飽和特性。a、300 K から 60 K までの飽和特性。b、50 K から 4 K までの飽和特性。積分強度は完全に飽和しきった場合の積分強度 I_{inf} を用いて規格化している。実線はフィッティング関数 (4.43) 式を表す。

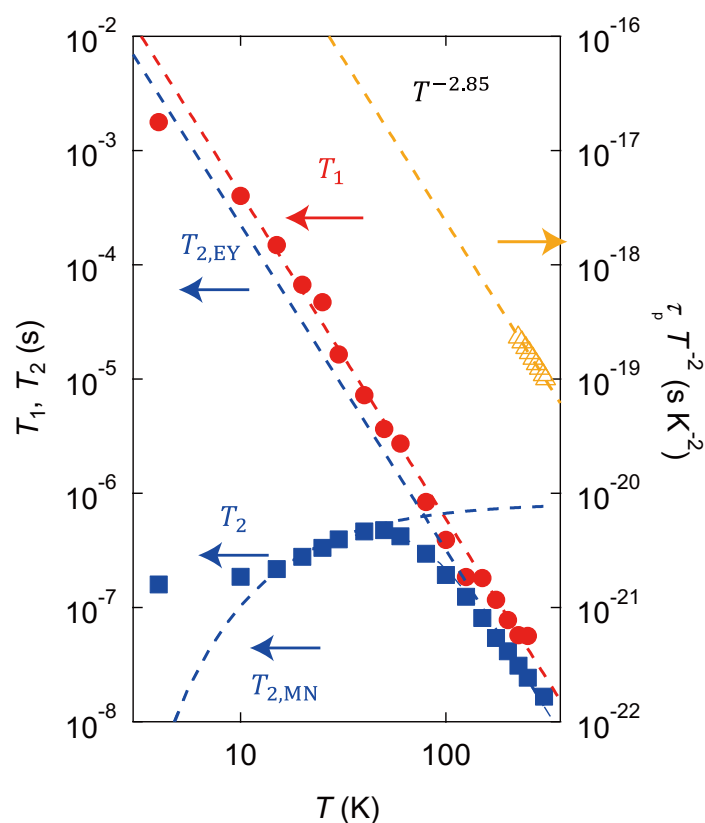


図 4.29 運動量緩和時間とスピン緩和時間の温度依存性。Hall 効果によって測定された運動量緩和時間 τ_p は $\tau_p T^{-2}$ の形でプロットされている (黄色い点)。連続波飽和法を用いて求めたスピン-格子緩和時間 T_1 は赤い点で表されている。 τ_p と T_1 は $T^{-2.85}$ を用いてフィッティングされている。ESR スペクトルの線幅から求めたスピン-スピン緩和時間 T_2 は青い点でプロットされている。 T_2 は $T^{-2.85}$ に比例する成分 $T_{2,\text{EY}}$ と熱活性型成分 $T_{2,\text{MN}}$ を用いてフィッティングしている。

EY 機構における温度依存性 (4.7) 式が成立している。これにより、キャリア散乱が EY 機構によるものであることを確認できた。

一方で $T < 100$ K では、 T_2 は低温になるにつれ短くなる傾向が見られる。この温度領域では T_2 は熱活性的な関数

$$\frac{1}{T_{2,MN}} \propto \exp\left(-\frac{E_{tr}}{k_B T}\right) \quad (4.51)$$

を用いて、 $E_{tr} = 1.8$ meV の場合に良くフィッティングできる。この温度依存性は T_2 が運動による先鋭化によって支配されていることを示唆している。すなわち、 $T < 100$ K ではキャリアのトラップへの局在化が生じており、局在スピンのスピン緩和機構である超微細相互作用機構の寄与が支配的になったのだと考えられる。この場合 E_{tr} はトラップ間をキャリアが移動するために必要な活性化エネルギーを表す。

しかし、その一方で $T < 100$ K の温度領域でも T_1 は $T^{-2.85}$ に従って単調に増加し続けている。スピン-格子緩和時間 T_1 は超微細相互作用の影響を受けないため、純粋に EY 機構により緩和する。すなわち伝導特性等のマクロな測定では、トラップに律速され測定することが難しいキャリアの散乱頻度が直接測定可能である。 T_1 は少なくとも 10 K まではユニバーサルに変化しており、キャリアが局在化した状態においてもバンド伝導的な状態が少なからず保たれていることを意味している。低温で局在したキャリアについてバンド伝導性がどのように実現されているかを明らかにすることは難しいが、トラップ間の伝導やトラップ内である程度コヒーレントな状態が実現されているのではないかと考える。トラップ間の伝導でバンド伝導性の実現できている場合、その伝導モデルとしては multiple trap and release (MTR) モデルがよく用いられる。トラップサイトの密度が十分小さくキャリアがトラップに捕らわれてから次のトラップに捕らわれるまでに十分長くバンド状態をコヒーレントに伝導している場合が考えられる。また、キャリアがトラップされている状態でも、その局在範囲は 1 分子から数十分子以上の場合があり、C₁₀-DNBDT-NW のような高移動度半導体ではトラップ内でも波数やその散乱が定義できる可能性がある。ここで、松井らによるトラップ解析 [32] の知見を利用してトラップ内においてキャリアが何分子に広がっているかを簡易的に概算する。文献 [32] では 4.3.4 節で述べた不均一線幅の ESR スペクトル解析によりトラップの深さと波動関数の空間的な広がりとの関係を議論している。そこで、トラップのエネルギー的な深さ E_B と波動関数の空間的な広がりとの間に

$$E_B = 75 \text{ meV} \times (N_{\text{eff}} - 1)^{-1.11} \quad (4.52)$$

という経験則が成り立つことが、複数種の有機半導体の比較をもとに示されている。ここで、 E_B はトラップの深さの平均値であり本来ならば不均一線幅の解析で求める必要があるが、運動による先鋭化から見積もった活性化エネルギー E_{tr} と概ね一致することが報告されている。 $E_B \sim E_{tr} = 1.8$ meV として N_{eff} を求めると、 $N_{\text{eff}} = 29.8$ を得る。これは、キャリアが完全にトラップに凍結している場合、すなわち 4 K よりも更なる低温でも波動関数は平均して 30 ($= 5.5 \times 5.5$) 分子に渡って広がっていることを意味している。今議論している範囲ではキャリアが凍結するであろう温度よりも数倍以上高温であるから、波動関数は平均として更に広い範囲に広がっている。一方でキャリアの平均自由行程を求めると室温で 2 分子程度、10 K でも 6 分子程度である。低温でもある程度波数ベクトルが定義できる程度の波動関数の広がりがあり、局在長分移動する間に 1 回程度の散乱を行うことが可能であることが分かる。

しかし、 T_1 が EY 機構により定まる場合でも、キャリアトラップ自体が T_1 を増加させる可能性があることに注意しなければならない。キャリアがトラップサイトやある分子に捕らわれたとき、十分に長い時間完全に静止してしまうと電荷の絶対的な散乱頻度は低下する。その結果 T_1 は長くなることが予測できる。この現象が強く表れた場合の典型例が松井らによって測定されたペンタセンの T_1 [12] なのではないかと考えている。図 4.30 でペンタセンの T_1 の温度依存性は T_2 と対照的で、 $1/T_2 \propto \exp(-E_{tr}/k_B T)$ に対して $1/T_1 \propto \exp(E_{tr}/k_B T)$ となるような温度変化を示している。運動による先鋭化の効果を考慮すれば、これらの式から $T_1 \propto T_2^{-1} \propto \tau_c$ となることが分かる。ホッピング伝導では τ_c はキャリアがトラップサイトで停止している時間であると考えられるので、 $T_1 \propto \tau_c$ の関係は電荷が静止することで散乱が生じる頻度が低下したことを意味する。C₁₀-DNBDT-NW の場合は低温で比較的緩やかに発散する冪関数で 300 K から 4 K まで温度変化しており、単一のスピン緩和機構、散乱機構によってスピンの緩和していることが示唆されている。ゆえに高移動度半導体ではキャリアの局在化が生じる低温でもバンド伝導的な要素が残されていることが分かる。ペンタセンと C₁₀-DNBDT-NW で T_1 の温度依存性が異なっている理由としては、伝導機構の違いが考えられる。ペンタセンの Hall 効果測定では単結晶を用いた場合でも、Hall 起電力がバンド理論から予測される値よりも小さく検出される [56]。これはペンタセンのキャリア伝導に少なからずホッピング伝導の寄与があることを示している。ESR の測定でもペンタセンは $T < 20$ K の不均一なスペクトルが得られていることから電荷の局在性が強いことが分かる。

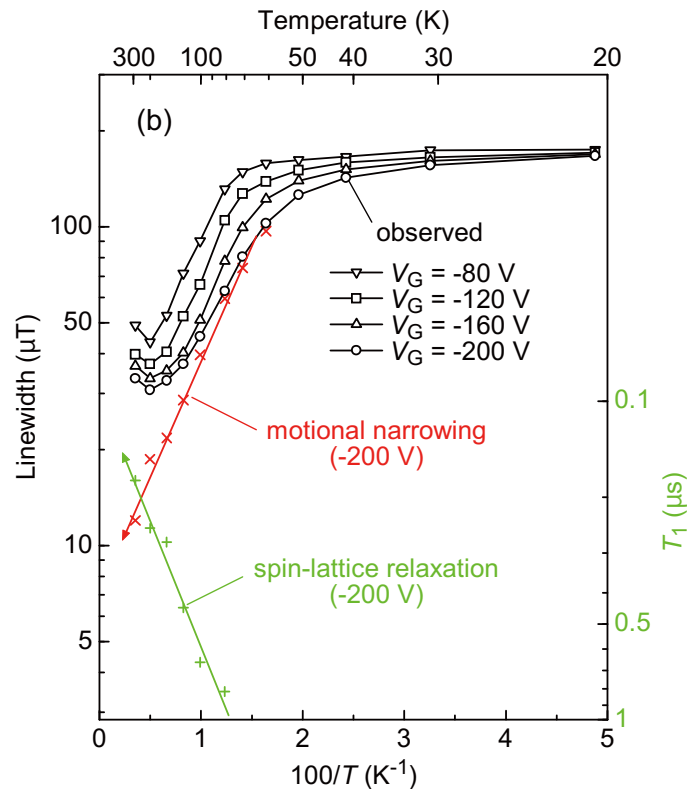


図 4.30 松井らによって測定されたペンタセンのスピン緩和時間 [12]。

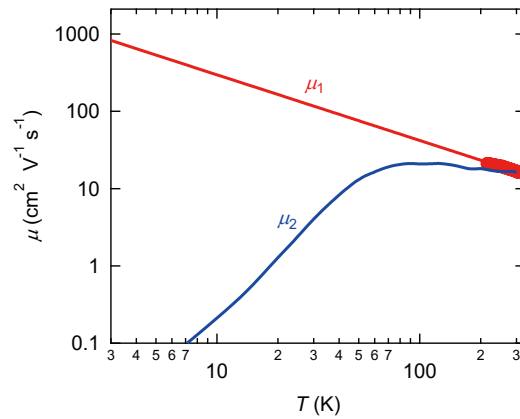


図 4.31 ESR 測定から予測される移動度の温度依存性。 μ_1 は T_1 から見積もられる移動度であり、格子散乱のみに寄与される本質的な移動度を表している。 μ_2 は T_2 から見積もられる移動度であり、格子散乱と共に電荷の局在化の影響を受けている。赤い点は実測された移動度を表す。

4.8 移動度の本質的な温度依存性

EY 緩和機構の下では (4.7) 式が成り立ち、スピン緩和時間の温度依存性から FET では測定することができない低温のキャリアダイナミクスを見積もることができる。有効質量が温度に依存しないと仮定すれば、移動度は (4.7) 式を用いて $\mu \propto \tau_p \propto \tau_s T^2$ と表される。ここで、 τ_s はスピン緩和時間 T_1 または T_2 であり、もし電荷が低温でも局在することがない場合には T_2 は T_1 に一致する。ゆえに完全にトラップが無い理想的な結晶の場合や、蓄積したキャリアによってトラップが完全に埋められている場合、移動度は $\mu \propto T_1 T^2 \propto T^{-0.85}$ に従って上昇し続けると期待できる (図 4.31)。この温度依存性に従って 4 K 移動度を見積もると $\mu = 650 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に達する。これはフォノン等とのキャリア散乱のみによって律速されている本質的な移動度であると言える。

これが、低温における移動度の上限値であると考えられることができるが、トラッピングによる局在化を取り入れた場合として移動度の温度依存性を T_2 を用いて予測することも考えられる。 T_2 を用いて移動度を予測するとトラップによる電荷の局在の影響が含まれており、低温で移動度が減少する効果を再現できる。それによると移動度は最高 90 K で $21 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ まで増加する。この値実際の移動度の温度変化よりも緩やかな上昇を示しており (図 4.31 の赤い点)、トラップの影響を少なからず過剰に見積もっているようである。EY 機構によって定まる T_1 は純粋に電荷の散乱時間と一意に対応付けることが可能である。しかし運動による先鋭化が生じているとき、 T_2 はトラップ間の遷移頻度 $1/\tau_c$ によって定まり、これは電荷の緩和時間と同列に扱うことができない。特に低温キャリアに局在性が見られる場合には、 T_1 はスピン-軌道相互作用に、 T_2 は超微細相互作用に起因する。結果として全く同じ運動量緩和時間 τ_p と運動頻度 τ_c を持った材料の場合を比較しても、 T_2 の温度依存性は異なる。そのためバンド伝導性を示す有機半導体で移動度の温度依存性を見積もる場合には T_1 を測定することが望ましい。しかしながら、 g 値が同程度の高移動度半導体において、高温の電荷ダイナミクスを議論する上で、 T_2 の温度依存性も少なからず有用である。

C₁₀-DNBDT-NW と同様に高移動度で知られる有機半導体として 2,7-dialkyl[1]benzothieno[3,2-*b*]benzothiophene (C₈-BTBT) [88] と 2,9,didecyl-dinaphtho[2,3-*b*:2'3'-*f*]thieno[3,2-*b*]thiophene (C₁₀-DNTT) [48] が挙げられる。これらは共に移動度 $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える高移動度半導体であり、Hall 効果測定によりバンド伝導性が確かめられている [6, 27]。また、 g 値は基板垂直方向に対してそれぞれ $g = 2.0109$ (C₈-BTBT) [89] と $g = 2.00942$ (C₁₀-DNTT) [90] であり、C₁₀-DNBDT-NW ($g = 2.011$) と類似している。これらの材料では T_1 の温度変化は高温で良く一致する [89, 90]。したがって、これらの高移動度有機半導体では移動度について同様の温度依存性が示されるのではないかと期待できる。

4.9 有機半導体のスピン拡散長

最後に電荷ダイナミクスの議題からは逸れるが、有機半導体のスピン拡散長について議論を行う。多くの有機半導体では原子番号の小さい元素のみを含んでいるため、無機半導体に比べてスピン緩和時間が数桁長い [91]。そのため有機半導体ではスピンの情報を長時間保存でき、スピン媒体としての利用が将来期待されている。しかしながら、これまで一般的に用いられてきた有機半導体は低移動度であるため、スピン緩和長は無機半導体よりも短く測定されるという問題があった。スピン拡散長 λ_s が短ければ、スピンの情報が電極間を伝導する間に失われてしまう。したがって、スピndeバイスに利用するためには長スピン拡散長を有する材料が必要である。

高移動度有機半導体である C₁₀-DNBDT-NW のスピン拡散長を見積もり、他の材料と比較を行う。スピン拡散長 λ_s は拡散係数 ($D = k_B T \mu / e$) とスピンコヒーレンス時間 τ_s を用いると、 $\lambda_s = \sqrt{D \tau_s}$ と表される。スピンコヒーレンス時間 τ_s はスピndeバイスを用いて電氣的に測定されるスピン緩和時間であり、ESR によって測定されるスピン緩和時間とは意味合いが異なっているが $\tau_s = T_2$ であると見なされている [92]。実験によって得られた 300 K におけるスピン緩和時間 $T_2 = 16.6 \text{ ns}$ と Hall 移動度 $\mu_{\text{Hall}} = 16.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を用いると $\lambda_s = 840 \text{ nm}$ と予測される。

図 4.32 は T_2 の温度依存性から求めたスピン拡散長とスピン緩和時間について多数の半導体で比較したものである。予測される拡散長は無機半導体であるシリコンやガリウムヒ素よりも長く、グラフェンにも匹敵する。これは単結晶 C₁₀-DNBDT-NW において高移動度と長スピン緩和時間が両立しているためであり、有機半導体がスピン媒体として有望な材料であることを示している。

低温のスピン拡散長としては、前節の議論から T_1 を用いるか T_2 を用いるかの 2 通りが考えられる。まず、過剰見積もりを避けるため、移動度とスピン緩和長の両方を T_2 を用いて見積もったスピン拡散長の温度依存性 λ_2 を示す (図 4.33 の青い点)。スピン拡散長 λ_2 は低温で緩やかに上昇し、80 K において $2.0 \text{ }\mu\text{m}$ に達することが予測される。理想的な C₁₀-DNBDT-NW 単結晶で実現可能なスピン拡散長の上限値として T_1 から見積もったスピン拡散長 λ_1 についても示す。このときスピン拡散長 λ_1 は、図 4.33 の赤い点で示されるように単調な温度依存性を示す。 T_1 の温度依存性に従えば、スピン拡散長は 4 K で $200 \text{ }\mu\text{m}$ を超える非常に長いスピン拡散長が予測される。

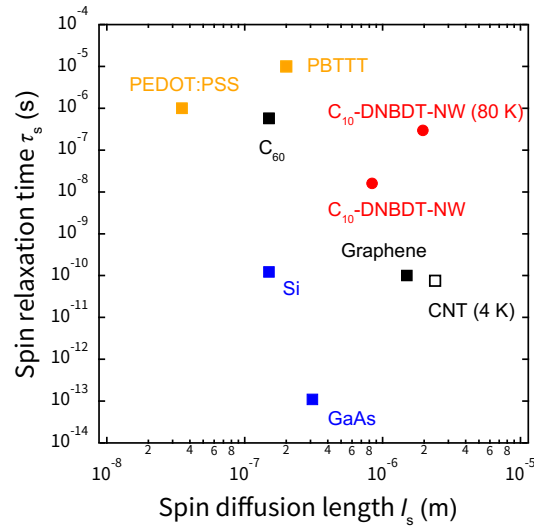


図 4.32 様々な半導体のスピン緩和時間とスピン拡散長。カーボンナノチューブは 4 K、他の材料は 300 K の値をプロットした。PEDOT:PSS は [93]、PBTBT は [94]、 C_{60} は [95]、グラフェンは [96]、カーボンナノチューブは [97]、シリコンは [98]、ガリウムヒ素は [99] を参照。

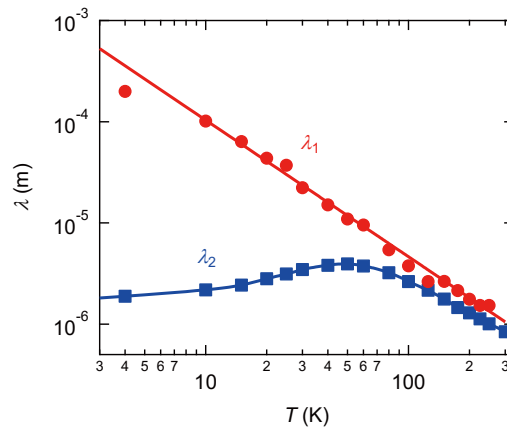


図 4.33 ESR 測定から予測されるスピン拡散長の温度依存性。 λ_1 は T_1 から見積もられるスピン拡散長であり λ_2 は T_2 から見積もられるスピン拡散長である。

4.10 結論

以上、単結晶有機半導体 C_{10} -DNBDT-NW において Hall 効果と ESR 測定を行い、電荷とスピンのダイナミクスを詳細に議論した。そしてスピン-軌道相互作用を通じて電荷とスピンのダイナミクスが密接に結びついていることを示した。

本研究で得られた知見としてまず挙げられるのが、高移動度有機半導体のスピン緩和機構である。ペンタセンなどの比較的低移動度な半導体においてはスピンの局在性が強く表れ、バンド状態のスピンを観測することができなかった。また、高移動度半導体 C_8 -BTBT や C_{10} -DNNTT を用いた実験でも、多結晶を用いた実験では運動量緩和時間とスピン緩和時間を比較することができず、スピン緩和機構を確認する

ことができなかった。本研究は C₁₀-DNBDT-NW においてバンド的な伝導が実現されていて、なおかつ ESR 測定に適した大面積の単結晶が得られることで初めて可能になった。

そして Hall 移動度が室温付近で冪乗に従うバンド的な温度依存性 $\mu \propto T^{-0.85}$ 示していることが明らかになった。これまで様々な高移動度半導体について Hall 効果測定によりバンド的なキャリア伝導が確かめられていたものの、移動度の温度依存性が純粋にバンド的な伝導によるのかホッピングの寄与があるのかは明らかにされていなかった。Hall 効果により移動度が精密に測定され、更にそれがスピン緩和時間から予測される温度依存性と一致したことで、室温では電荷はトラップの影響はほとんど受けておらずバンド的な伝導をしていることが分かった。そして、低温ではスピン緩和時間の温度依存性から移動度の本質的な温度依存性を見積もることができた。この温度依存性が今後有機半導体における伝導モデルを構築していく上で役立つのではないかと期待している。

また、C₁₀-DNBDT-NW のスピン緩和長が高移動度の無機半導体と比較しても数桁以上長く、スピン媒体としてのポテンシャルが非常に高いことが分かった。今後発展していくであろうスピントロニクス分野においても有機半導体が有用な材料であることを示した。

今後の ESR 測定における課題として、低温におけるスピン-格子緩和時間の温度依存性が C₁₀-DNBDT-NW とペンタセンで異なっている点は非常に興味深い。スピン-格子緩和時間 T_1 はペンタセンの場合でもスピン-軌道相互作用によって決定づけられるだろう。しかしながら、 T_1 は常にバンド理論で予測される温度依存性を示す訳ではなく、スピンの局在性の違いにより温度依存性が変化することが示唆される結果を得た。このことから、今後他の有機半導体材料についても低温における T_1 の振る舞いが、キャリアの局在性を表す新たな指標となることを期待している。

第 5 章

有機半導体の低周波 Raman 分光

本章では有機半導体の熱揺らぎを直接的に観測する手法の確立を目指し、低周波 Raman 分光を試みる。低周波 Raman 分光は van der Waals 力等の柔らかい結合による振動の測定に適した手法である。本研究では室温で励起可能な低エネルギーの振動モードに分子間の振動だけでなく、多数の分子内振動が存在することを示す。また、結晶に外部から歪みを加えた際の熱揺らぎの変化を議論する。

5.1 背景・目的

これまで、2 章では、分子間の相対的な変位だけでなく、分子の変形も有機半導体の電気伝導に寄与していることを示した。そして、4 章では有機半導体 C₁₀-DNBDT-NW におけるキャリア散乱の温度依存性を示した。しかしながら、これらの測定では結晶中で有機半導体分子がどのように熱揺らぎしているのかという情報が得られていない。室温における熱揺らぎを考察する上で、分子の変位だけを考えれば良いのか分子の変形を考慮する必要があるのかで構築されるモデルも変わってしまう。このように分子の熱揺らぎが電荷ダイナミクスに及ぼす影響を明らかにするためには、分子の熱揺らぎを実験的に測定することが必要になる。

しかし、分子の熱揺らぎは非常に低エネルギーの振動であるため測定方法が限られている。数少ない手法の 1 つとして、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて電子線の回折パターンを解析することで熱揺らぎを測定する手法が報告されている [100]。この手法は熱揺らぎの振幅が最も大きいモードを確実に測定できるという点で非常に強力である。しかしながら、振幅の大きい振動モードが必ずしも伝導に大きく寄与しているとは限らないこと、そして他の振動モードに関しては情報が得られないといった問題がある。また、基板垂直方向の振動モードについては、極めて測定が困難になるといった欠点もある。

一方で、本研究に用いた低周波 Raman 分光は各振動モードの情報を個別にピークとして得られるといったメリットがある。Raman 活性であるモードのみしか観測することはできないものの、振幅は小さいが伝導に大きく寄与するモードを正確に評価することが可能である。また、Raman 分光は室内で測定することが可能であり、フレキシブル基板を用いた測定やデバイス動作下での測定も可能であることから、電気伝導の研究に適した手法であると考えている。

低周波 Raman 分光は、精密な多層膜ノッチフィルタを用いることで、Rayleigh 散乱光と Raman 散乱光を効率的に分離し、高感度に THz 領域における振動モードを測定する手法である。以前、低周波

Raman 分光によって多層膜グラフェンの層間結合の強さを評価することを報告した [101]。本研究はこの手法を有機半導体に適用し、有機半導体において室温でどのような振動モードが励起され得るかを議論する。

また、低周波 Raman による振動エネルギーの評価が有効に働く系として、 c 軸方向に一軸的に歪ませた C_{10} -DNBDT-NW の単結晶熱揺らぎを評価する。 C_{10} -DNBDT-NW の単結晶は基板の曲げを利用した結晶の一軸性圧縮により移動度が 1.7 倍に増加することが報告されている [63]。このとき、有効質量はほとんど変化しておらず、分子振動の抑制によって移動度が向上したことがシミュレーションの結果から示唆されている。本研究では C_{10} -DNBDT-NW 単結晶の一軸圧歪みにおける低周波 Raman 分光を行うことで、分子の熱揺らぎを一軸性の歪みにより変化させられることを示す。

5.2 実験

5.2.1 Raman 分光

Raman 分光は分子の振動やフォノンの振動エネルギーを測定する手法である。光子と物質が非弾性衝突することで、分子振動のエネルギー分だけ光子のエネルギーが増減する。このときの光学的な過程を参考文献 [102] に従って示す。入射光を振動数 ω_i を用いて

$$\mathbf{E} = E_i \mathbf{e}_i \cos \omega_i t \quad (5.1)$$

とする。分子にこの電場が加わったとき、分子に分極 P が生じる。電場が十分に弱いときには、分極は電場 E_i に比例し、

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \boldsymbol{\alpha} \begin{pmatrix} E_{ix} \\ E_{iy} \\ E_{iz} \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

と表される。ここで、

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

は分極率テンソルである。分子が振動数 ω_R で周期運動しているとき、 $\boldsymbol{\alpha}$ も振動数 ω_R で振動する成分を持つ。分極率テンソルを時間に依存する部分と、時間に依存しない部分で分けて書くと、

$$\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}_0 + \boldsymbol{\alpha}_1 \cos \omega_R t \quad (5.4)$$

となる。ゆえに、誘起される双極子モーメントは、

$$\mathbf{P} = (\boldsymbol{\alpha}_0 + \boldsymbol{\alpha}_1 \cos \omega_R t)(E_i \mathbf{e}_i \cos \omega_i t) \quad (5.5)$$

$$= E_{i0} \boldsymbol{\alpha}_0 \mathbf{e}_i \cos \omega_i t + \frac{1}{2} E_{i0} \boldsymbol{\alpha}_1 \mathbf{e}_i \cos(\omega_i - \omega_R)t + \frac{1}{2} E_{i0} \boldsymbol{\alpha}_1 \mathbf{e}_i \cos(\omega_i + \omega_R)t \quad (5.6)$$

と表される。 \mathbf{P} は電気双極子放射により \mathbf{P} と同じ振動数の電磁波を放射する。(5.6) 式の第 1 項がレイリー散乱光であり、入射光と同じ周波数の散乱光を得る。非弾性成分である第 2 項、第 3 項により

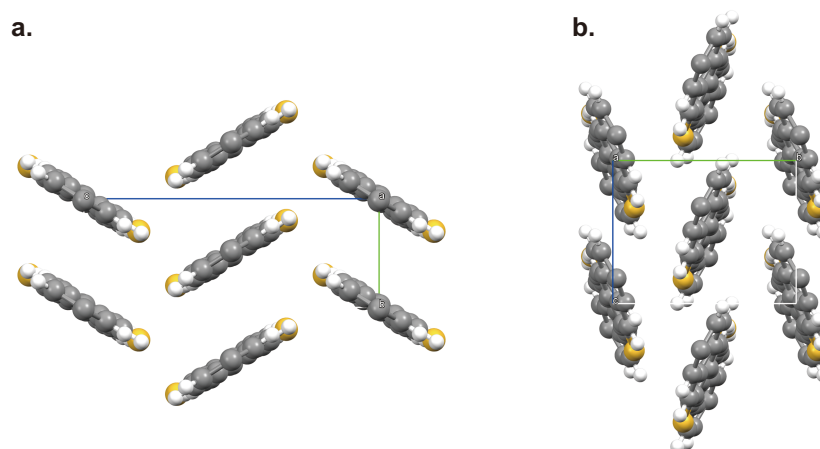


図 5.1 C_{10} -DNBDT-NW の 2 つの結晶相。a、低温相の構造。b、高温相の構造。

Raman 散乱光が放出される。このうち第 2 項はフォトンのエネルギーを吸収して振動状態が励起される過程である。このときの散乱光を Stokes 散乱光と呼ぶ。逆に第 3 項が示す振動状態からフォトンがエネルギーを受け取り、放出される高い周波数の光を anti-Stokes 散乱光と呼ぶ。また、この式で明らかに、Raman 分光では全ての振動モードが測定できるわけではなく、振動によって分極率が変化するモードのみが測定できる。

また、結晶中の格子振動はフォノン分散を形成しているため、フォトンとフォノンの非弾性散乱の前後で運動量保存則を満たす必要がある。フォトンのエネルギー分散は光速 c を用いて $\omega = ck$ と表される。可視光の波数は典型的な物質におけるブリルアンゾーンの $1/1000$ 程度である。そのため、一次 Raman 散乱では Γ 点におけるフォノンのエネルギーが測定される。

5.2.2 サンプル作製

バルク結晶

C_{10} -DNBDT-NW は図 5.1 に示すように 2 つの結晶相を有している。このうち図 5.1a の構造は低温 ($T < 150$ K) で安定であることから低温相、図 5.1b は高温 ($T > 350$ K) で安定であることから高温相と呼ぶ。室温では 2 種類の結晶構造が共存し、結晶の成長条件によって作り分けることが可能である。本研究ではまず、これら 2 種類の結晶を用いて低周波 Raman 分光測定を行い、低周波 Raman 分光が有機半導体に適用可能であることを確かめた。

C_{10} -DNBDT-NW バルク結晶は C_{10} -DNBDT-NW を 1,2-dichlorobenzene (ODCB) に溶かし、再結晶させることで作製した。低温相と高温相の結晶は、それぞれ 0.5 mg mL^{-1} と 10 mg mL^{-1} の溶液を用いて成長させた。これらの溶液を 100°C に加熱し、24 時間かけて室温まで徐冷することで結晶が得られた。本サンプル作製は東京大学三津井特任講師の助力の下に行ったものである。

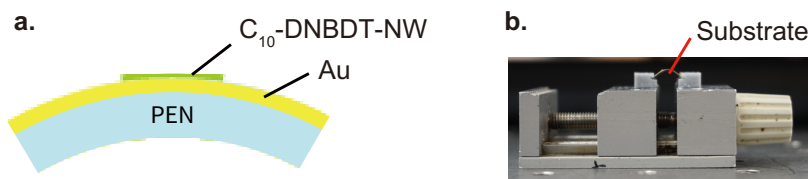


図 5.2 一軸性歪み下の Raman 分光測定。a、歪み下の測定に用いたサンプルの構造。b、基板曲げの様子。

エッジキャスト膜

一軸性歪み下における熱揺らぎの変化を測定するため、図 5.2 のように基板上にエッジキャスト法を用いて薄膜性の単結晶を成膜した。基板はフレキシブル基板である PEN フィルム（帝人、Q65HA-125）を用いた。ただし、PEN フィルム自体が強く Raman 散乱し、サンプル由来の Raman スペクトルを測定する妨げとなる。これを防止するため、基板表面を厚さ 100 nm の蒸着金で覆い、基板由来の信号を遮断した。そして基板曲げによって一軸性の歪みを印加した下で Raman 測定を行った。ただし、一軸歪み下の移動度測定においては結晶を圧縮するように歪みを加えているのに対して、本測定では結晶を伸張させる向きに歪みを印加している。これは顕微鏡の対物レンズの焦点距離が短く、圧縮性の歪みを加えた場合にはサンプルにフォーカスすることが困難なためである。

計算による熱揺らぎのシミュレーション

実験結果との比較のため、Gaussian 09 と CONFLEX を用いて熱揺らぎのシミュレーションを行った。単分子の振動予測には Gaussian 09 を用いた。基底関数として 6-31G(d) を、汎関数として UB3LYP を用いた。結晶中の振動モードの予測は CONFLEX を用い、分子力場計算によって振動の予測を行った。また、結晶中の振動モードと単分子の振動モードを比較する際にはどちらも CONFLEX での予測結果を用いた。本シミュレーションは筑波大学石井助教の協力の下に行った。

CONFLEX を用いて、通常の結晶と一軸伸張下における結晶のフォノン振動数を比較する際には、モードの順番の入れ替わりが生じる。そのため各モードにおける原子の変位を比較して、伸張前のどのモードが伸張後のどのモードに対応するのかを注意深く見定める必要がある。ここでは、各振動モードの「類似度」を定義することで、適切なモードを解析的に対応付ける手法を開発した。

結晶中の単位胞に N 子の原子が存在するとき、振動モードは $3N$ 次元変位ベクトル \mathbf{v}_1 を用いて表される。 $3N$ 次元変位ベクトル \mathbf{v}_1 と \mathbf{v}_2 の余弦 $\cos(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ を以下の様に定義する。

$$\cos(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) = \frac{\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2}{|\mathbf{v}_1||\mathbf{v}_2|} \quad (5.7)$$

これは、ベクトル振動の変位が同じ向きであるほど大きな値を持ち、完全に一致する場合に 1 となる。また、歪みによって振動振幅が変化した場合でも $\cos(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ は変化しない。ただし \mathbf{v}_1 と $-\mathbf{v}_1$ は同一の振動を表すことから、実際には $|\cos(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)|$ を類似度として用いるのが良い。

これを歪み印加前後の各モード v_i, v_j ($i, j = 1, 2, \dots, 3N$) について計算すると $3N \times 3N$ 行列 $[|\cos(\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j)|]$ が得られる。これを用いて適切な i, j の組み合わせを求める手法として、線型計画法の割当問題が知られている [103, 104]。その解法であるハンガリアン法 [105] を用いて、機械的に適切なモー

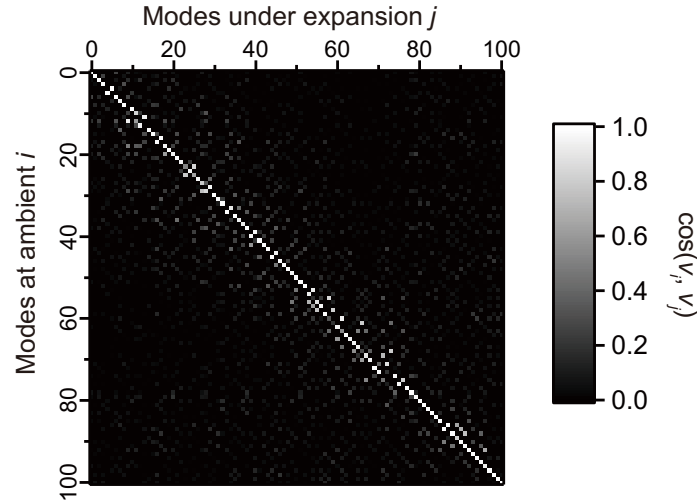


図 5.3 結晶伸張前の結晶構造におけるフォノンモード i と、伸張後の構造におけるフォノンモード j に対する $[\cos(\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j)]$ 行列。低エネルギーの 100 モードを抜粋した。各ピクセルの色で行列要素を表している。ピクセルの色が明るいほど、結晶伸張前のモード i と伸張後のモード j の変位ベクトルが類似していることを表している。対角成分が 1 に近い値を取っている場合（白色の場合）、モードの入れ替わりが無いことを意味しており、非対角成分が 1 に近い値を取っている場合、モードの入れ替わりが生じたことを意味する。

ドの割り当てを行うことに成功した。

実際に計算された $[\cos(\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j)]$ 行列を図 5.3 に示す。結晶伸張の前後で、いくつかのモードについてはエネルギーの大小関係が入れ替わっていることが分かる。

5.3 C₁₀-DNBDT-NW バルク単結晶の低周波 Raman 分光

低温相と高温相の C₁₀-DNBDT-NW において低周波 Raman 分光測定を行った（図 5.4）。ここで、図 5.4a は Renishaw 社の inVia ReflexRaman 分光装置を用いて測定したものであり、図 5.4b は堀場製作所の LabRAM HR Evolution を用いて測定した。どちらも励起光として 532 nm のレーザーを用いており、5 cm⁻¹ まで測定することが可能なノッチフィルターを使用している。励起光の偏光は図 5.4 の上下方向とした。高温相と低温相の Raman スペクトルを比較するとピークの位置に大きな違いが見られる。この原因を正確に議論するためには更に詳細にモードの帰属を行う必要があるが、結晶構造が異なるために各モードの分極率が変化した可能性や、分子間力が変化したモードのシフトが生じた場合などが考えられる。

測定された振動のうち最もエネルギーの低いモードは、低温相で 9.7 cm⁻¹ 高温相で 11.7 cm⁻¹ であった。一方で CONFLEX によって結晶におけるフォノンのエネルギーを見積もると、最低エネルギーのモードとして低温相では 14.64 cm⁻¹、高温相で 10.86 cm⁻¹ と予測される。CONFLEX では各モードが Raman 活性かどうかという議論はできないが、これらの計算値は測定値とよく対応しており、本測定では十分に低いエネルギーの振動モードまで測定できていることが示された。

CONFLEX で計算された振動モードを見ると、低周波領域における振動モードは、波数領域ごとにある

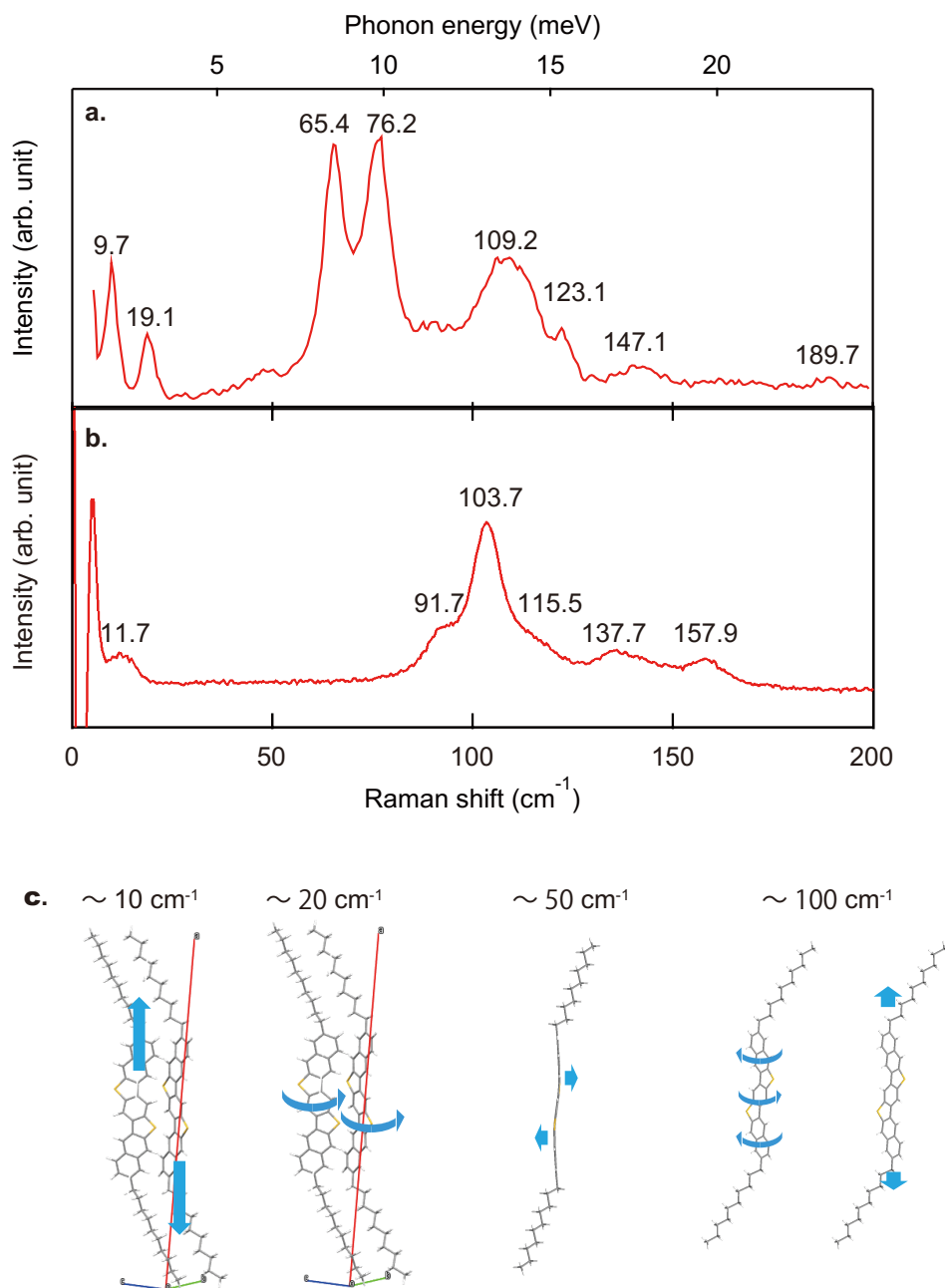


図 5.4 C_{10} -DNBDT-NW バルク結晶の低周波 Raman スペクトル。a、低温相及び b、高温相における低周波 Raman スペクトル。c、各周波数領域における典型的なモード。

程度の分類ができる。各周波数領域における振動モードの典型的な例を図 5.4c に示す。振動エネルギーが最低となるモードでは大きな分子変形は伴わず、分子全体が面外方向に変位する。このような分子全体が同位相で振動するモードは 20 cm⁻¹ 以下の領域で見られる。20 cm⁻¹ 近辺では分子全体が回転するような振動モードが存在する。20–50 cm⁻¹ の範囲のピークは実験では得られていないが、分子骨格とアルキル鎖が異なる向きに振動するモードが多い。50 cm⁻¹ を超えると骨格自体が変形する振動モードが含まれ始める。骨格自体が板バネのようにたわむモードが特徴的である。更にエネルギーの高い振動モードを見ると、分子骨格に捻りを加えるようなモードや分子全体を伸縮させるモードが見られるようになる。

CONFLEX では各モードが Raman 活性かどうかを判別することができないので、Gaussian 09 による単分子の振動シミュレーションを行った。予測された低周波 Raman スペクトルを図 5.5a に示す。このスペクトルを見ると、最も低いエネルギーのピーク位置が実験結果と良く一致している。これらは図 5.5d,e に示すように分子が回転するような振動モードである。測定された振動モードは、これらのモードに由来すると考えられる。

しかし、単分子の振動シミュレーションでは、結晶において最低エネルギーとなるモードよりも更に下に図 5.5a, b のモードが存在する。これらの振動モードは、結晶中では 25–35 cm⁻¹ に移動しているようである。結晶を成した際に面内方向の分子が比較的強く相互作用しているために、面内方向の振動が抑制されたことが示唆される。

このことは C₁₀-DNBDT-NW のように大きい分子の結晶では、分子内振動と分子間振動の区別が希薄であることを示している。分子内の振動エネルギーよりも分子間の相互作用が大きく、ほとんどのモードでは分子の変位と変形が同時に生じている。また、図 5.4 には上軸に振動エネルギーを meV 単位で示している。室温で励起可能な 25 meV 以下に数多くの光学モードや分子内モードが存在していることが分かる。これは、移動度の温度依存性の大部分が音響フォノン散乱で記述される無機半導体と、大きく様相が異なる点である。

5.4 単結晶 C₁₀-DNBDT-NW の一軸伸張下における低周波 Raman 分光

エッジキャスト法により作製した C₁₀-DNBDT-NW 単結晶に、一軸性の伸張歪みを加え、低周波 Raman 測定を行った。エッジキャスト法により作製される単結晶は高温相（図 5.1b）であり、歪みは *c* 軸方向（図 5.1b の上下方向）に加えた。測定には堀場製作所の LabRAM HR Evolution を用いた。励起光は 532 nm のレーザーであり励起光の偏光は図 5.4 の上下方向とした。

各伸張率における低周波 Raman スペクトルは図 5.6 のように得られた。ただし、2 % から 3 % に伸張させる際に結晶にクラックが生じてしまっている。この測定ではバルク結晶に比べて数十分の一の厚み（～40 nm）の結晶を用いたため、十分な感度が得られず 104 cm⁻¹ のピークのみが測定できた。このモードは分子内振動に由来するモードであるが、0 % から 2 % に結晶を伸張させることで 6 cm⁻¹ ピークがレッドシフトした。結晶にクラックが生じる 2 % から 3 % の過程では歪みが緩和されており、ピークの更なるレッドシフトは見られなかった。このことにより、C₁₀-DNBDT-NW の低周波領域における分子内振動と分子間力が強く相互作用していることが示された。結晶中の分子同士間の距離を引き離すこ

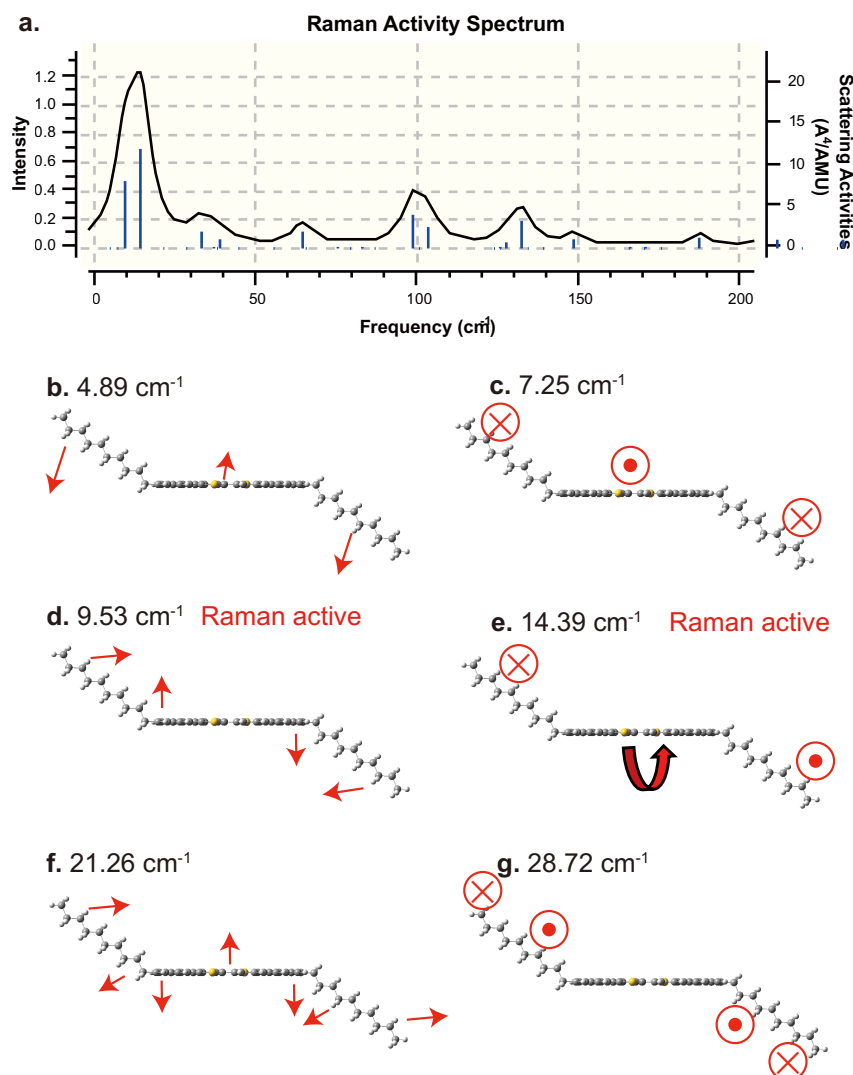


図 5.5 Gaussian 09 による分子振動のシミュレーション。a、予測される低周波 Raman スペクトル。
b–g、低周波モードの変位。

とで、結晶中で抑制されていた振動モードが孤立分子におけるエネルギー準位に近づいているのだと考えられる。

このことは、分子内の高周波モードが分子間力の影響をほとんど受けていないことと対照的である。図 5.7 では、各伸張率における高周波 Raman モードを示しているが、ほとんど変化は見られない。これは共有結合の強さ自体には分子間力の寄与が無いことを意味している。

図 5.6 で示した低周波モードのシフト量を定量的に評価する。結晶を歪ませた際のモードの変化は以下に定義される、「モード Grüneisen パラメータ」 γ_i を用いて議論される。

$$\frac{\Delta\omega_i}{\omega_i} = -\gamma_i \frac{\Delta V}{V} \quad (5.8)$$

ここで、 $\Delta\omega_i/\omega_i$ はピークのシフト率、 $\Delta V/V$ は体積の変化率である。結晶構造がシンプルな無機物の場

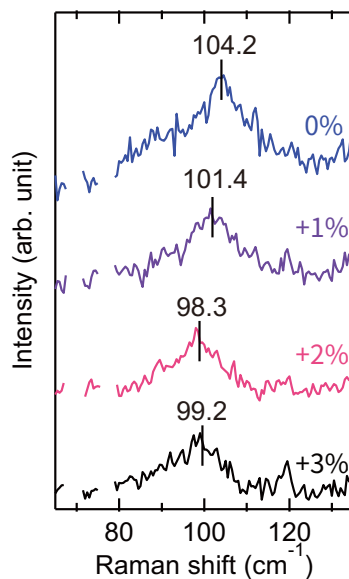


図 5.6 一軸性の伸張歪み下における低周波 Raman スペクトル。

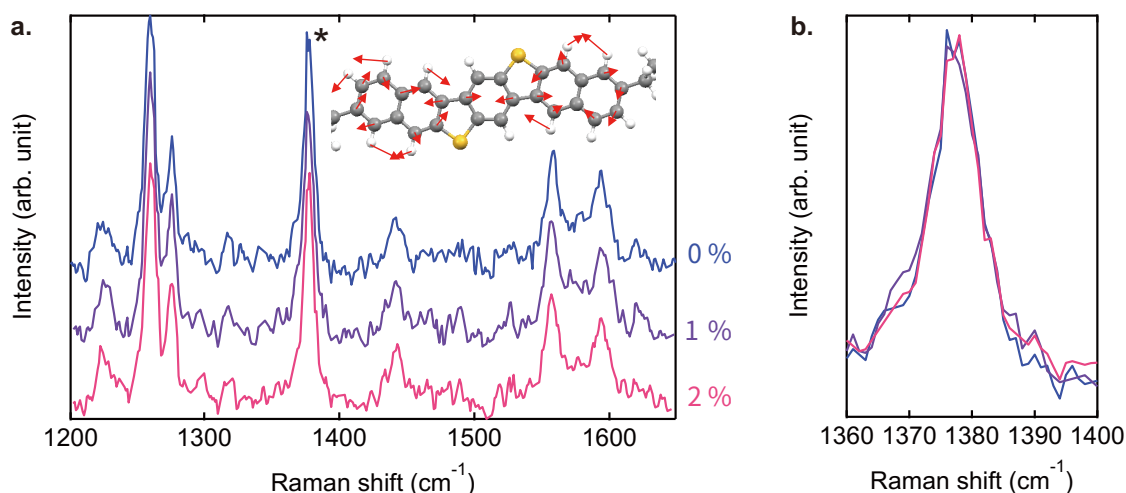


図 5.7 一軸性の伸張歪み下における高周波 Raman スペクトル。a、共有結合の伸縮にあたる振動準位のスペクトル。グラフ中の図は「*」で示したモードの変位である。b、a において「*」で示したピークを比較した。

合は、結晶中に一種類のみ結合が存在する 경우가多々ある。その場合は γ_i は全てのモードでほぼ一定になり、Grüneisen パラメータ γ と呼ばれる。しかし有機半導体の場合には、固い共有結合と柔らかい分子間結合が混在しており、 γ_i がモード毎異なる可能性がある。

図 5.6 のピークシフトをもとにして γ_i を見積ると $\gamma_i = 3.4$ を得た (図 5.8)。これは、無機物における γ と比較して 3 倍程度大きい。シリコンやゲルマニウムでは $\gamma \sim 1$ であり [106,107]、比較的大きい γ を有するガリウムヒ素や酸化亜鉛でも $\gamma \sim 1.5$ である [107,108]。半導体以外では、イオン結晶であるフッ化ナトリウムの γ が大きいことが知られており $\gamma = 3.0$ である [107]。

一方で $\gamma_i = 3$ を超える測定例として、有機半導体と同じく共有結合と van der Waals 結合が混在した

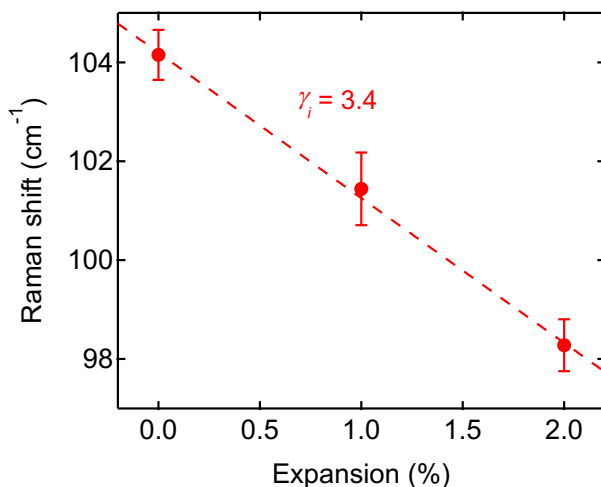


図 5.8 低周波モード (図 5.6) における周波数の伸張率依存性。 γ_i は (5.8) 式を用いて定めた。

系である硫黄 (S_8) や三硫化二ヒ素 (As_2S_3) が挙げられる [109]。 S_8 は硫黄原子がリング上に連なった分子性固体であり、 As_2S_3 は層状の構造をとるシート状の物質である (図 5.9a)。これらの結晶では γ_i がモードに大きく依存し、 $\omega < 30 \text{ cm}^{-1}$ の低周波モードでは γ_i は 3 を超える。参考文献 [109] では、これは結晶中に大きく固さが異なる結合が混在していることに由来していると考えられている。柔らかい結合は縮みやすく、結合の非線形性が強く表れやすい。そして結晶の歪みの大部分が柔らかい結合によって緩和されてしまうため、固い結合は変化しづらい。また、結合の非線形性としてばね定数 k が $k \propto r^{-6\gamma}$ で表されると仮定すると (5.8) 式と図 5.9b の非線形が同時に満たされることが示されている。ここで、 r は結合距離、 γ は無機半導体の場合には Grüneisen パラメータと一致し、硫黄や三硫化二ヒ素の場合でも $\gamma \sim 1$ となる定数である。 C_{10} -DNBDT-NW についても同様に γ_i の周波数依存性がある可能性は大いに考えられるが、同一周波数で比較すると C_{10} -DNBDT-NW の γ_i は硫黄や三硫化二ヒ素の約 3 倍である。この原因は本実験で C_{10} -DNBDT-NW を異方的に歪ませたことにあるのではないかと考えている。特定方向の分子間力が大きく変調され、振動が大きく変化したのだと考えられる。一軸圧縮下における移動度についても、伝導への寄与が大きい特定の振動モードを重点的に抑制できたことから、1.7 倍という大幅な移動度向上に繋がったのではないかと考えられる。

一軸歪み下におけるモード Grüneisen パラメータを、CONFLEX を用いてシミュレーションを行った (図 5.10)。この図で γ_i が正のモードは、結晶を一軸方向に伸張させることでピークがレッドシフトすることを示しており値が大きいほどシフト率は増加する。逆に γ_i が負のモードは結晶を一軸的に伸張させることで、ピークがブルーシフトするモードである。本実験で測定した 100 cm^{-1} 近傍のピークでは、 γ_i が 3–4 であり、実験結果と同様に結晶を伸張させることでピークがレッドシフトすることが予測される。 γ_i の絶対値も、測定によって見積もられた値と近く (図 5.8)、実験結果とよく一致している。

γ_i モード依存性を図 5.9 のものと比較する。すると、5.9 では γ_i がモードの周波数に対して単調に変化しているのに対し、図 5.10 では γ_i がばらついており、中には負の値を示すものがあることも分かった。それらのモードの中でも図 5.10 では、特に 10 cm^{-1} の周波数が歪み後においてもほとんど変化していないことが特徴的である。このモードは面外方向への振動モードであり、振動変位が歪みと直交してい

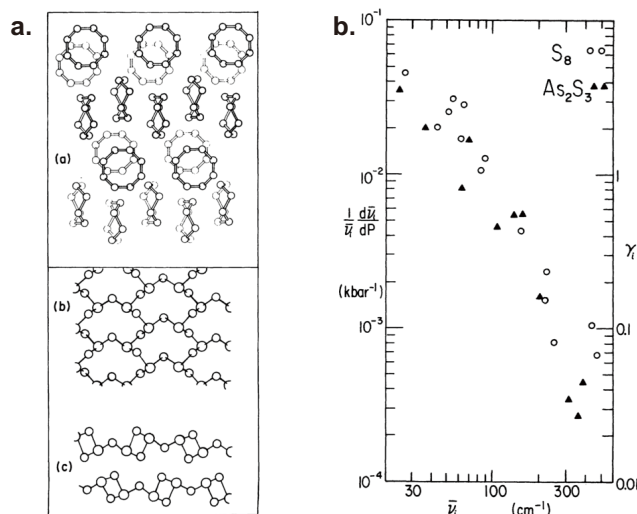


図 5.9 硫黄と三硫化二ヒ素のモード Grüneisen パラメータ [109]。a、硫黄（上）と三硫化二ヒ素（下）の結晶構造。b、静水圧下 Raman 分光で測定されたモード Grüneisen パラメータ。

る。そのため、このモードのは分子間相互作用の変化に影響されることがなかったのだと考えられる。また、 65 cm^{-1} のモードは γ_i が負の値をとっており、 c 軸方向の伸張歪みによって振動が抑制されている。このモードは歪みを加えた c 軸に対して垂直な b 軸方向に大きな振動変位を持つ。結晶を c 軸方向に 2 % 歪ませた際には、 b 軸方向に約 0.3 % 縮むことが X 線回折の結果から示されており [63]、このモードの振動方向に対しては結晶が圧縮されて分子間結合が固くなったと考えられる。このように、結晶に加えられた歪みの異方性が γ_i のばらつきに繋がったのだと考えられる。更に、このことから面外方向の振動モードは、振動振幅自体は大きいものの、伝導を律速するモードではないと推測できる。一軸性歪みによる移動度の向上には、振動の変化が大きい分子の回転モードなどが、大きく寄与しているのではないかと考えられる。

5.5 結論

本章では低周波 Raman 分光を用いて有機半導体 $\text{C}_{10}\text{-DNBDT-NW}$ における分子の熱揺らぎを実測した。その結果、 25 meV 以下に多くのモードが観測され、室温のエネルギーでも光学フォノンや分子内振動が励起されていることが分かった。また、シミュレーションの結果から、孤立分子では 10 cm^{-1} 以下に存在する低エネルギーの振動モードが、結晶では分子間力により抑制されていることが示唆された。ここから分かるとおり、 $\text{C}_{10}\text{-DNBDT-NW}$ の分子内振動のエネルギーは分子間相互作用と同程度に小さい。そのため $\text{C}_{10}\text{-DNBDT-NW}$ の振動モードは分子間振動と分子内振動の区別が曖昧であり、 100 cm^{-1} 以下の低周波モードにおいても多くのモードでは分子内変形を伴うことが分かった。そして、一軸性歪みを印加した下で低周波モードのピークがシフトすることを確認し、分子間相互作用により分子内の振動モードが変化することを示した。

今後の展望としては、各モードの電子-格子相互作用を計算することが挙げられる。一軸性圧縮歪みによって振動が十分に抑制されるモードや、更に抑制すべきモードが明らかになると期待される。

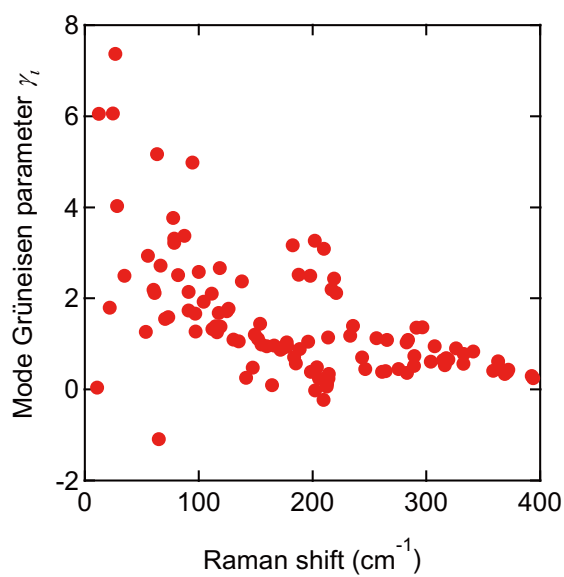


図 5.10 CONFLEX によって見積もったモード Grüneisen パラメータの周波数依存性。

第 6 章

総括

本論文では電荷やスピン、フォノンの関係に着目し、単結晶有機半導体の伝導機構について研究した結果をまとめたものである。有機半導体の伝導を特徴づけている分子間結合や分子自体の「柔らかさ」に着目することで、フォノンとキャリアのダイナミクスを議論し、高移動度有機半導体の伝導機構について理解を深めることに成功した。これらの実験の中で、キャリアが「電荷」と「スピン」の 2 つの物理量を持っていることを利用し、スピンをキャリアダイナミクスのプローブとして用いている。Hall 効果や FET を用いたマクロな伝導特性と、ESR によって測定したスピンドイナミクスを結び付けることで、信頼性の高い議論が可能になった。本研究では 2 章から 5 章まで行った様々な実験を通じて電荷とスピン及びフォノンの相関を多面的に議論した。これらの測定が有効に働いた理由として、サンプルに「高移動度半導体を用いたこと」、「単結晶を用いたこと」の 2 つが挙げられる。

第 2 章では、ルブレンにおいて静水圧下で「単結晶」構造解析を行ったことで、単位胞内の結晶構造が明らかになった。また、参考文献 [35] では移動度の圧力効果測定においても単結晶トランジスタが用いられたことで、結晶構造と伝導特性の比較が可能になった。もし、この実験に低移動度半導体を用いた場合には、キャリアの局在性やトラップに対する圧力の効果を考える必要があり、比較結果は不明瞭なものになったと思われる。第 3 章では C_{10} -DNBDT-NW におけるキャリアの非局在性を確かめ、その結果を踏まえて第 4 章で電気伝導とスピンドイナミクスの評価を行った。ここでも単結晶サンプルを用いて非局在キャリアによる電気伝導の本質的な温度依存性を測定することで、スピン緩和機構やフォノン散乱のダイナミクスが明らかになった。第 5 章の低周波 Raman 分光の測定でも、単結晶サンプルを一様に歪ませることで、歪み下における熱揺らぎの変化を測定することができた。

本研究で示した、電荷、スピン、フォノンの相関を図 6.1 にまとめた。

「スピン」と「フォノン」はスピン緩和機構によって結び付けられる。これらの相関は 4 章の単結晶 C_{10} -DNBDT-NW における ESR 測定によって議論した。バンド的な伝導を行う高移動度有機半導体において、スピン・格子緩和時間 T_1 とスピン・スピン緩和時間 T_2 は、スピン軌道相互作用を受けて EY 機構により緩和することが分かった。一方で低温においてキャリアがトラップに局在し始めると T_2 は超微細相互作用による緩和を受ける。そのためこれら 2 つのスピン緩和時間を解析することで、フォノン散乱とトラッピングのダイナミクスを個別に議論することが可能になった。そして高移動度半導体 C_{10} -DNBDT-NW では、室温付近でスピン軌道相互作用によるスピン緩和が観測され、非局在キャリアによる伝導が確認された。

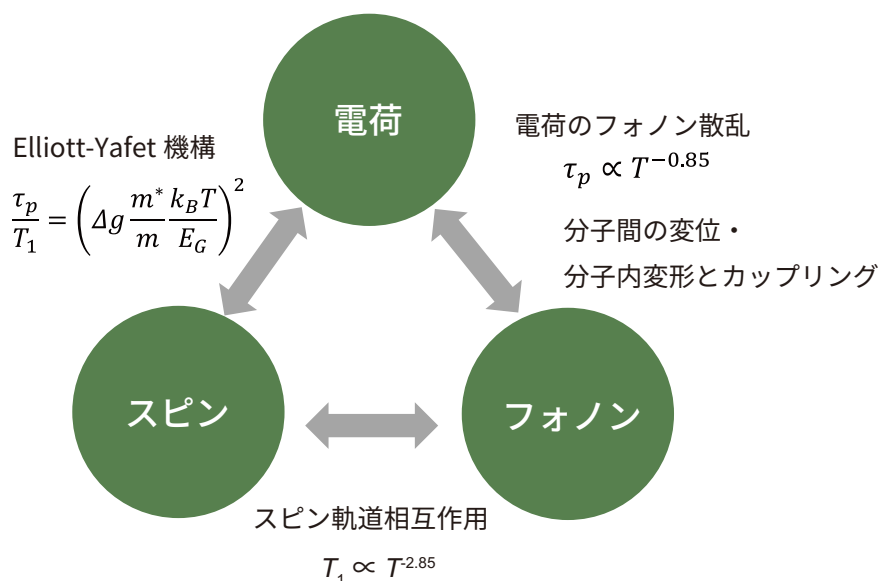


図 6.1 電荷、スピン、フォノンの相関。

「電荷」と「スピン」の関係はスピン緩和機構を明らかにした上で議論することが可能になる。C₁₀-DNBDT-NW では EY 機構によりスピンの緩和しており、スピンと電荷の間に $T_1 = \tau_p T^{-2}$ の関係が成り立つことが示された。この関係を用いて FET では測定することができない低温における移動度の温度依存性をスピン緩和時間を用いて求められた。

「フォノン」による「電荷」の散乱ダイナミクスは、スピン緩和時間を介して見積もることができる。これによると C₁₀-DNBDT-NW における運動量緩和時間 τ_p の温度依存性は $\tau_p \propto T^{-0.85}$ で表される。この温度依存性から、C₁₀-DNBDT-NW のキャリアの散乱は二次元系におけるフォノン散乱として理解できることが示された。そして、低周波 Raman 分光の結果から室温で励起されるエネルギー領域に多数の分子内振動モードが存在することが分かった。低周波 Raman 分光で測定された分子内モードについて、結晶歪みを用いて分子間相互作用を変調することで振動エネルギーが変化することを示した。

これらの関係を通して得られた知見の中で最も重要なものとして、高移動度半導体では室温付近でフォノン散乱により移動度が支配されていることが挙げられる。高移動度有機半導体の良質な単結晶では、もはや室温ではトラップの影響無視できる。そのため今後更に移動度を向上させるためには、有効質量の低下や熱揺らぎの抑制により本質的な移動度を向上させる必要がある。特に有機半導体の運動量緩和時間は無機半導体と比較して数十分の一であるため、移動度向上のためには熱揺らぎを抑制するような分子設計が重要になると考えている。有機半導体では分子間の振動だけでなく分子内モードも室温で励起されている。それら分子内の振動モードは、一見分子間の弱い相互作用で抑制することが困難のように感じられるが、低エネルギーの分子内モードについては分子間相互作用を増加させることで抑制が可能になることが分かった。そのため今後の分子設計には有効質量を改善するだけでなく、分子振動の抑制に繋がる立体構造を考案することが有効であると考えられる。

最後に有機半導体分子と電気伝導の相関について今後の展望を述べる。本研究によって高移動度半導体における分子の熱揺らぎと伝導に関して、ある程度結び付けられた。しかし、現状では個々の分子間振動

モードや分子内振動モードがどの程度散乱の要因になっているかが明らかにされていない。そのため今後は各モードの電子-格子相互作用を用いてより詳細に議論することが必要になる。それにより振動を抑制すべきモードが明らかになれば、分子設計や結晶歪みにより、効果的に移動度を向上させることが可能になると期待している。

参考文献

- [1] Guo, Y., Yu, G. & Liu, Y. Functional organic field-effect transistors. *Advanced Materials* **22**, 4427–4447 (2010).
- [2] Fukami, T. *et al.* Correlation between thermal fluctuation effects and phase coherence factor in carrier transport of single-crystal organic semiconductors. *Applied Physics Letters* **106**, 143302 (2015).
- [3] Coropceanu, V. *et al.* Charge transport in organic semiconductors. *Chemical reviews* **107**, 926–52 (2007).
- [4] Tani, T. & Inokuchi, H. 有機半導体の基盤と原理 (丸善, 2014).
- [5] Takeya, J. *et al.* Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels. *Applied Physics Letters* **90**, 102120 (2007).
- [6] Minemawari, H. *et al.* Inkjet printing of single-crystal films. *Nature* **475**, 364–367 (2011).
- [7] Nakayama, K. *et al.* Patternable solution-crystallized organic transistors with high charge carrier mobility. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **23**, 1626–1629 (2011).
- [8] Reese, C. & Bao, Z. Organic single-crystal field-effect transistors. *Materials Today* **10**, 20–27 (2007).
- [9] Podzorov, V., Menard, E., Rogers, J. A. & Gershenson, M. E. Hall Effect in the Accumulation Layers on the Surface of Organic Semiconductors. *Physical Review Letters* **95**, 226601 (2005).
- [10] Takeya, J. *et al.* In-Crystal and Surface Charge Transport of Electric-Field-Induced Carriers in Organic Single-Crystal Semiconductors. *Physical Review Letters* **98**, 196804 (2007).
- [11] Fratini, S., Mayou, D. & Ciuchi, S. The Transient Localization Scenario for Charge Transport in Crystalline Organic Materials. *Advanced Functional Materials* **26**, 2292–2315 (2016).
- [12] Matsui, H., Mishchenko, A. S. & Hasegawa, T. Distribution of Localized States from Fine Analysis of Electron Spin Resonance Spectra in Organic Transistors. *Physical Review Letters* **104**, 056602 (2010).
- [13] Akamatu, H. & Inokuchi, H. On the Electrical Conductivity of Violanthrone, Iso-Violanthrone, and Pyranthrone. *The Journal of Chemical Physics* **18**, 810 (1950).
- [14] Michaelson, H. B. The work function of the elements and its periodicity. *Journal of Applied Physics* **48**, 4729 (1977).
- [15] Ishibashi, J. S. A. *et al.* Two BN isosteres of anthracene: Synthesis and characterization.

- Journal of the American Chemical Society* **136**, 15414–15421 (2014).
- [16] Hill, I. G. *et al.* Energy level alignment between 9-phosphonoanthracene self-assembled monolayers and pentacene. *Applied Physics Letters* **90**, 012109 (2007).
- [17] Yamagishi, M. *High-mobility charge transport in pi-electron interfaces of organic semiconductors*. Ph.D. thesis (2011).
- [18] Bao, Z. & Locklin, J. *Organic Field-Effect Transistors* (CRC Press, 2007).
- [19] de Paula, J. & Atkins, P. *Atkins' Physical Chemistry* (Oxford University Press, 2014).
- [20] Klauk, H. *et al.* High-mobility polymer gate dielectric pentacene thin film transistors. *Journal of Applied Physics* **92**, 5259 (2002).
- [21] Podzorov, V. *et al.* Intrinsic Charge Transport on the Surface of Organic Semiconductors. *Physical Review Letters* **93**, 086602 (2004).
- [22] Hamaguchi, C. 半導体物理 (朝倉書店, 2001).
- [23] Takeya, J., Tsukagoshi, K., Aoyagi, Y., Takenobu, T. & Iwasa, Y. Hall Effect of Quasi-Hole Gas in Organic Single-Crystal Transistors. *Japanese Journal of Applied Physics* **44**, L1393–L1396 (2005). 0511188.
- [24] Le Comber, P. G., Jones, D. I. & Spear, W. E. Hall effect and impurity conduction in substitutionally doped amorphous silicon. *Philosophical Magazine* **35**, 1173–1187 (1977).
- [25] Marumoto, K., Kuroda, S.-i., Takenobu, T. & Iwasa, Y. Spatial Extent of Wave Functions of Gate-Induced Hole Carriers in Pentacene Field-Effect Devices as Investigated by Electron Spin Resonance. *Physical Review Letters* **97**, 256603 (2006).
- [26] Machida, S.-i. *et al.* Highest-Occupied-Molecular-Orbital Band Dispersion of Rubrene Single Crystals as Observed by Angle-Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy. *Physical Review Letters* **104**, 156401 (2010).
- [27] Uemura, T. *et al.* Band-like transport in solution-crystallized organic transistors. *Current Applied Physics* **12**, S87–S91 (2012).
- [28] Troisi, A. & Orlandi, G. Charge-Transport Regime of Crystalline Organic Semiconductors: Diffusion Limited by Thermal Off-Diagonal Electronic Disorder. *Physical Review Letters* **96**, 086601 (2006).
- [29] Ishii, H., Honma, K., Kobayashi, N. & Hirose, K. Wave-packet approach to transport properties of carrier coupled with intermolecular and intramolecular vibrations of organic semiconductors. *Physical Review B* **85**, 245206 (2012).
- [30] Troisi, A. Prediction of the absolute charge mobility of molecular semiconductors: The case of rubrene. *Advanced Materials* **19**, 2000–2004 (2007).
- [31] Matsui, H., Hasegawa, T., Tokura, Y., Hiraoka, M. & Yamada, T. Polaron Motional Narrowing of Electron Spin Resonance in Organic Field-Effect Transistors. *Physical Review Letters* **100**, 126601 (2008).
- [32] Matsui, H. *et al.* Correlation between interdomain carrier hopping and apparent mobility in polycrystalline organic transistors as investigated by electron spin resonance. *Physical Review*

- B* **85**, 035308 (2012).
- [33] Kunikiyo, T. *et al.* A Monte Carlo simulation of anisotropic electron transport in silicon including full band structure and anisotropic impact-ionization model. *Journal of Applied Physics* **75**, 297 (1994).
- [34] Ganin, A. Y. *et al.* Bulk superconductivity at 38K in a molecular system. *Nature Materials* **7**, 367–371 (2008).
- [35] Okada, Y., Sakai, K., Uemura, T., Nakazawa, Y. & Takeya, J. Charge transport and Hall effect in rubrene single-crystal transistors under high pressure. *Physical Review B* **84**, 245308 (2011).
- [36] Lee, Y., Mitzi, D., Barnes, P. & Vogt, T. Pressure-induced phase transitions and templating effect in three-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites. *Physical Review B* **68**, 020103 (2003).
- [37] Decker, D. L. High-Pressure Equation of State for NaCl, KCl, and CsCl. *Journal of Applied Physics* **42**, 3239 (1971).
- [38] Sundar, V. C. *et al.* Elastomeric transistor stamps: reversible probing of charge transport in organic crystals. *Science (New York, N.Y.)* **303**, 1644–6 (2004).
- [39] Lowdin, P.-O. On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals. *The Journal of Chemical Physics* **18**, 365 (1950).
- [40] Menoni, C. S., Hu, J. Z. & Spain, I. L. Germanium at high pressures. *Physical Review B* **34**, 362–368 (1986).
- [41] da Silva Filho, D. A., Kim, E. & Brédas, J. Transport Properties in the Rubrene Crystal: Electronic Coupling and Vibrational Reorganization Energy. *Advanced Materials* **17**, 1072–1076 (2005).
- [42] Dediu, V. A., Hueso, L. E., Bergenti, I. & Taliani, C. Spin routes in organic semiconductors. *Nature materials* **8**, 707–716 (2009).
- [43] Taima, T., Sakai, J., Yamanari, T. & Saito, K. Realization of large open-circuit photovoltage in organic thin-film solar cells by controlling measurement environment. *Japanese journal of applied physics* **45**, L995 (2006).
- [44] Nakashima, T. T. Crystal Spectra of Tetracene and Rubrene under Pressure. *The Journal of Chemical Physics* **48**, 4817 (1968).
- [45] Bergantini, S., Moret, M., Buth, G. & Fabbiani, F. P. A. Pressure-Induced Conformational Change in Organic Semiconductors: Triggering a Reversible Phase Transition in Rubrene. *The Journal of Physical Chemistry C* 140603132134007 (2014).
- [46] Soeda, J. *et al.* Inch-Size Solution-Processed Single-Crystalline Films of High-Mobility Organic Semiconductors. *Applied Physics Express* **6**, 076503 (2013).
- [47] Mitsui, C. *et al.* High-Performance Solution-Processable N-Shaped Organic Semiconducting Materials with Stabilized Crystal Phase. *Advanced Materials* **26**, 4546–4551 (2014).

- [48] Kang, M. J. *et al.* Alkylated dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophenes (C(n)-DNTTs): organic semiconductors for high-performance thin-film transistors. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **23**, 1222–1225 (2011).
- [49] Umeda, T., Kumaki, D. & Tokito, S. Surface-energy-dependent field-effect mobilities up to 1 cm²/V s for polymer thin-film transistor. *Journal of Applied Physics* **105**, 024516 (2009).
- [50] Tsurumi, J. *et al.* Solution-processed single-crystalline organic transistors on patterned ultra-thin gate insulators. *Organic Electronics* **15**, 1184–1188 (2014).
- [51] Ibach, H. *Solid-State Physics* (Springer, 2013), 4 edn.
- [52] Kittel, C. キットル固体物理学入門 (丸善, 2005), 8 edn.
- [53] Hall, E. H. On a New Action of the Magnet on Electric Currents. *American Journal of Mathematics* **2**, 287–292 (1879).
- [54] Orton, J. W. & Powell, M. J. The Hall effect in polycrystalline and powdered semiconductors. *Reports on Progress in Physics* **43**, 1263–1307 (1980).
- [55] Lin, J., Li, S., Linares, L. & Teng, K. Theoretical analysis of hall factor and hall mobility in p-type silicon. *Solid-State Electronics* **24**, 827–833 (1981).
- [56] Uemura, T. *et al.* Temperature dependence of the Hall effect in pentacene field-effect transistors: Possibility of charge decoherence induced by molecular fluctuations. *Physical Review B* **85**, 035313 (2012).
- [57] Ou-Yang, W. *et al.* High-performance organic transistors with high-k dielectrics: A comparative study on solution-processed single crystals and vacuum-deposited polycrystalline films of 2,9-didecyl-dinaphtho[2,3-b:2,3-f]thieno[3,2-b]thiophene. *Applied Physics Letters* **101**, 223304 (2012).
- [58] Chua, L.-L. *et al.* General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. *Nature* **434**, 194–9 (2005).
- [59] Takahashi, T., Takenobu, T., Takeya, J. & Iwasa, Y. Ambipolar organic field-effect transistors based on rubrene single crystals. *Applied Physics Letters* **88**, 033505 (2006).
- [60] Amin, A. Y., Khassanov, A., Reuter, K., Meyer-friedrichsen, T. & Halik, M. Low-Voltage Organic Field Effect Transistors with a 2-Tridecyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene Semiconductor Layer. *Journal of the American Chemical Society* **134**, 16548–16550 (2012).
- [61] Novak, M., Schmaltz, T., Faber, H. & Halik, M. Influence of self-assembled monolayer dielectrics on the morphology and performance of α,ω -dihexylquaterthiophene in thin film transistors. *Applied Physics Letters* **98**, 93302 (2011).
- [62] Minder, N. A., Ono, S., Chen, Z., Facchetti, A. & Morpurgo, A. F. Band-like electron transport in organic transistors and implication of the molecular structure for performance optimization. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **24**, 503–508 (2012).
- [63] Kubo, T. *et al.* Suppressing molecular vibrations in organic semiconductors by inducing strain. *Nature Communications* **7**, 11156 (2016).
- [64] Canali, C., Jacoboni, C., Nava, F., Ottaviani, G. & Alberigi-Quaranta, A. Electron drift

- velocity in silicon. *Physical Review B* **12**, 2265–2284 (1975).
- [65] Takagi, S., Toriumi, A., Iwase, M. & Tango, H. On the universality of inversion layer mobility in Si MOSFET's: Part I-effects of substrate impurity concentration. *IEEE Transactions on Electron Devices* **41**, 2357–2362 (1994).
- [66] Wang, L. & Beljonne, D. Flexible Surface Hopping Approach to Model the Crossover from Hopping to Band-like Transport in Organic Crystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1888–1894 (2013).
- [67] Marumoto, K., Muramatsu, Y., Ukai, S., Ito, H. & Kuroda, S.-i. Electron Spin Resonance Observations of Field-Induced Polarons in Regioregular Poly(3-octylthiophene) MetalInsulatorSemiconductor Diode Structures. *Journal of the Physical Society of Japan* **73**, 1673–1676 (2004).
- [68] Žutić, I. & Das Sarma, S. Spintronics: Fundamentals and applications. *Reviews of Modern Physics* **76**, 323–410 (2004).
- [69] Pikus, G. & Titkov, A. CHAPTER 3 Spin Relaxation under Optical Orientation in Semiconductors. In *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*, vol. 8, 73–131 (1984).
- [70] Yafet, Y. g Factors and Spin-Lattice Relaxation of Conduction Electrons. In Seitz, F. & Turnbull, D. (eds.) *Solid State Physics*, vol. 14, chap. 1, 1–98 (Academic, New York, 1963).
- [71] Bloembergen, N., Purcell, E. M. & Pound, R. V. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption. *Physical Review* **73**, 679–712 (1948).
- [72] Matsui, H. 電子スピン共鳴法による有機トランジスタの電荷輸送に関する研究. Ph.D. thesis, University of Tokyo (2011).
- [73] S. Alger, R. *Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Applications* (John Wiley & Sons Inc, 1968).
- [74] Mizoguchi, K., Kume, K. & Shirakawa, H. Frequency Dependence of ESR in Pristine Trans-Polyacetylene: Line Width. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* (2011).
- [75] Kimura, E., Kotake, Y., Koike, T., Shionoya, M. & Shiro, M. A novel cyclam appended with 3-hydroxypyridine. An Ambident donor ligand comprising a pyridyl N and a pyridinol O-donor. *Inorganic Chemistry* **29**, 4991–4996 (1990).
- [76] Yamauchi, J. 磁気共鳴-ESR -電子スピンの分光学- (サイエンス社, 2006).
- [77] Portis, A. M. Electronic Structure of F Centers: Saturation of the Electron Spin Resonance. *Physical Review* **91**, 1071–1078 (1953).
- [78] Marumoto, K. *et al.* Microscopic mechanisms behind the high mobility in rubrene single-crystal transistors as revealed by field-induced electron spin resonance. *Physical Review B* **83**, 075302 (2011).
- [79] Date, M. 電子スピン共鳴 (培風館, 1978).
- [80] Karl, N. Charge carrier transport in organic semiconductors. *Synthetic Metals* **133-134**, 649–657 (2003).
- [81] Gutfreund, H. & Weger, M. Temperature dependence of the metallic conductivity of

- tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ). *Physical Review B* **16**, 1753–1755 (1977).
- [82] Fratini, S. & Ciuchi, S. Bandlike Motion and Mobility Saturation in Organic Molecular Semiconductors. *Physical Review Letters* **103**, 266601 (2009).
- [83] Fratini, S., Digier, M., de Laissardière, G. T. & Troisi, A. A map of high mobility molecular semiconductors. private communication (2017).
- [84] Kinoshita, N., Tokumoto, M., Anzai, H. & Saito, G. Anisotropy in ESR g Factors and Linewidths for α - and β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$. *Journal of the Physical Society of Japan* **54**, 4498–4501 (1985).
- [85] Sugano, T., Saito, G. & Kinoshita, M. Conduction-electron-spin resonance in organic conductors: α and β phases of di[bis(ethylenedithiolo)tetrathiafulvalene]triiodide [(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$]. *Physical Review B* **34**, 117–125 (1986).
- [86] Sugano, T., Saito, G. & Kinoshita, M. Spin relaxation and diffusion in quasi-two-dimensional organic metals: The bis(ethylenedithiolo)tetrathiafulvalene compounds β -(BEDT-TTF) $_2$ X (X=I $_3$ and IBr $_2$). *Physical Review B* **35**, 6554–6559 (1987).
- [87] Elliott, R. J. Theory of the Effect of Spin-Orbit Coupling on Magnetic Resonance in Some Semiconductors. *Physical Review* **96**, 266–279 (1954).
- [88] Ebata, H. *et al.* Highly soluble [1]benzothieno[3,2-*b*]benzothiophene (BTBT) derivatives for high-performance, solution-processed organic field-effect transistors. *Journal of the American Chemical Society* **129**, 15732–3 (2007).
- [89] Tanaka, H. *et al.* Observation of field-induced charge carriers in high-mobility organic transistors of a thienothiophene-based small molecule: Electron spin resonance measurements. *Physical Review B* **84**, 081306 (2011).
- [90] Kinoshita, Y., Tanaka, H., Shimoi, Y., Takimiya, K. & Kuroda, S.-i. Low-temperature carrier dynamics in high-mobility organic transistors of alkylated dinaphtho-thienothiophene as investigated by electron spin resonance. *Applied Physics Letters* **105**, 033301 (2014).
- [91] Szulczewski, G., Sanvito, S. & Coey, M. A spin of their own. *Nature Materials* **8**, 693–695 (2009).
- [92] Balasubramanian, G. *et al.* Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond. *Nature Materials* **8**, 383–387 (2009).
- [93] Ando, K., Watanabe, S., Mooser, S., Saitoh, E. & Sirringhaus, H. Solution-processed organic spincharge converter. *Nature Materials* **12**, 622–627 (2013).
- [94] Watanabe, S. *et al.* Polaron spin current transport in organic semiconductors. *Nature Physics* **10**, 308–313 (2014).
- [95] Zhang, X. *et al.* Observation of a large spin-dependent transport length in organic spin valves at room temperature. *Nature Communications* **4**, 1392 (2013).
- [96] Tombros, N., Jozsa, C., Popinciuc, M., Jonkman, H. T. & van Wees, B. J. Electronic spin transport and spin precession in single graphene layers at room temperature. *Nature* **448**,

-
- 571–574 (2007).
- [97] Yang, H. *et al.* Nonlocal spin transport in single-walled carbon nanotube networks. *Physical Review B* **85**, 052401 (2012).
 - [98] Shikoh, E. *et al.* Spin-Pump-Induced Spin Transport in p-Type Si at Room Temperature. *Physical Review Letters* **110**, 127201 (2013).
 - [99] Ando, K. *et al.* Electrically tunable spin injector free from the impedance mismatch problem. *Nature Materials* **10**, 655–659 (2011).
 - [100] Illig, S. *et al.* Reducing dynamic disorder in small-molecule organic semiconductors by suppressing large-amplitude thermal motions. *Nature Communications* **7**, 10736 (2016).
 - [101] Tsurumi, J., Saito, Y. & Verma, P. Evaluation of the interlayer interactions of few layers of graphene. *Chemical Physics Letters* **557**, 114–117 (2013).
 - [102] Hamaguchi, H. & Iwata, K. ラマン分光法 (分光法シリーズ) (講談社, 2015).
 - [103] Katoh, N. 数理計画法 (コロナ社, 2008).
 - [104] Korte, B. & Vygen, J. *Combinatorial optimization : theory and algorithms* (Springer, 2006).
 - [105] Kuhn, H. W. The Hungarian method for the assignment problem. *Naval Research Logistics Quarterly* **2**, 83–97 (1955).
 - [106] Mitra, S. S., Brafman, O., Daniels, W. B. & Crawford, R. K. Pressure-Induced Phonon Frequency Shifts Measured by Raman Scattering. *Physical Review* **186**, 942–944 (1969).
 - [107] Bhattacharyya, S., Churochkin, D. & Erasmus, R. M. Anomalous Raman features of silicon nanowires under high pressure. *Applied Physics Letters* **97**, 141912 (2010).
 - [108] Adachi, S. *GaAs and Related Materials* (WORLD SCIENTIFIC, 1994).
 - [109] Zallen, R. Pressure-Raman effects and vibrational scaling laws in molecular crystals: S 8 and As 2 S 3. *Physical Review B* **9**, 4485–4496 (1974).

謝辞

本博士論文は、筆者が東京大学大学院新領域創成科学研究科で行った研究成果をまとめたものです。

指導教官である竹谷純一教授、岡本敏宏准教授には大阪大学工学研究科博士前期課程在籍時から5年にわたって、始終暖かいご指導を頂きました。研究に対する姿勢から自然科学の知識まで、様々なものを学ばせていただきました。深くお礼を申し上げます。

本論文の副査をしていただいた岡本博教授、森初果教授、理化学研究所 瀧宮和男グループディレクター、佐々木裕次教授には鋭いご指摘、ご助言を頂き、深く感謝致します。

本論文の執筆にあたり、渡邊峻一郎特任准教授には数々の具体的なお助言を頂きました。特に4章におけるESR測定の実験結果については、議論を通して多くの知見を得ることができました。心より感謝しております。

山形大学の松井弘之准教授には、竹谷研究室に在籍した2年間に多岐にわたってご指導いただきました。特に新しくESRを用いた研究を始めるに当たって、装置の使い方から測定データの解釈まで一からご指導いただきました。ここに感謝申し上げます。

三津井親彦特任講師には、日常の議論を通じて化学の観点からの研究に対する様々な示唆を頂き、大変感謝しております。

本研究に用いた有機半導体の一部は、理化学研究所 瀧宮和男グループディレクター、岡本敏宏准教授、三津井親彦特任講師にご提供いただきました。深く感謝申し上げます。

本論文の2章は株式会社リガクのご協力の下、SPRING-8で行いました。岡田悠悟博士、酒井謙一博士には本実験に関して様々なご指導を頂きました。株式会社リガク 佐藤寛泰博士には実験装置の設計に始まりX線回折の実験に関するご指導、及び結晶構造解析の計算に関してご協力いただきました。また、同山野昭人博士には実験の企画に関してご協力いただきました。公益財団法人高輝度光科学研究センター 杉本邦久博士及び同 藤原明比古博士にはSPRING-8での装置の管理から実験のセットアップまでご協力いただきました。心より感謝いたします。

本論文の3章にあたる塗布単結晶の低電圧駆動に関する実験はドイツ Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg の Marcus Halik 教授の下で行ったものです。実験に関して適切な指示をくださった Marcus Halik 教授と実験に協力してくださった Atefeh Yousefi Amin 博士に心より感謝しております。

本論文4章における伝導特性及びHall効果の温度依存性測定では窪孝祥氏と Roger Häusermann 博士にご協力いただきました。また、フランス Institut Néel の Simone Fratini 博士には、移動度の温度依存性の理論について議論していただきました。ダイナミックディスオーダーのモデルから予測される、電気伝導の次元性と温度依存性の相関に関する重要な知見が得られました。深く感謝しております。

本論文の5章では、CONFLEXによる分子振動計算について筑波大学 石井宏幸助教にご協力いただきました。モード Grüneisen パラメータのシミュレーションの際には、大野雅央氏に割り当て問題の解法についてご助言とご協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

本研究室の先輩、スタッフの方々には研究を進めるに当たって様々な面でお世話になりました。大阪大学 植村隆文特任准教授、富山高等専門学校 山岸正和助教、添田淳史博士、中山健吾博士、廣瀬友里氏、難波直子氏には、研究室に入った頃デバイスの作製手順や測定、解析についてきめ細かな御指導いただいたことを覚えております。また、研究室の同期、後輩の皆様には日常の議論や雑談を通して研究に関する助言、意見を下さいました。大変感謝しております。

本研究の一部は学術振興会の助成のもと行いました。ここに感謝の意を表します。

最後に研究生生活を常に支えてくれた家族に感謝します。本当に有り難うございました。

平成 29 年 2 月 17 日

鶴見 淳人