

論文の内容の要旨

論文題目 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)

氏名 鶴見 淳人

1. 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。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。

しかし、結合の弱さは電気伝導に対しては不利に働く。分子間における電子軌道の重なりが小さいために相互作用を表すトランスファー積分 t は無機半導体と比べて一桁以上小さい。その上、分子の熱揺らぎによって室温でも t が 1 割程度変化しており、キャリアが局在化しやすい[1]。

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。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物でも $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 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。しかし、近年の目覚ましい材料開発により移動度が $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える材料も報告されており、それら高移動度有機半導体では Hall 効果測定などからキャリア伝導がバンド的な振る舞いをする事が明らかになってきた[2]。

これら高移動度半導体における伝導の議論には、完全に非局在したキャリアの伝導を記述するバンド理論や、数分子～数百分子に渡って非局在したキャリアの伝導を記述するダイナミックディスオーダーのモデルを用いることが多い[3]。しかしながら、これら最先端のモデルを用いても有機半導体の伝導が完全に理解出来ているとは言いがたい。無機半導体では常識となっているフォノン散乱の温度依存性も明らかではない。それどころか分子の熱揺らぎをシミュレーションして移動度を予測した報告例では、移動度は測定値よりも 1 桁以上過剰に見積もられている[4]。

有機半導体の伝導の理解を妨げているのは分子間力や分子自体の「柔らかさ」である。分子間力の柔らかさはキャリアの局在性の原因となっている上に、バンドモデルやダイナミックディスオーダーで分子の変形を取り入れる手法が確立していない。そこで本論文では有機半導体における電荷・スピン・フォノンの相関に着目し、分子の熱揺らぎとキャリアのダイナミクスの相関を議論した。

2. ルブレ単結晶の圧力効果

2章では分子間力の柔らかさと分子自体が持つ柔らかさに着目する。単結晶ルブレン (図 1a) において静水圧下で単結晶 XRD (X-ray diffraction) 測定を行い、結晶構造と移動度の圧力依存性を比較する。静水圧下ではルブレ単結晶の結晶構造に「分子間の相対位置」と「分子自体の形状」の2種類の変化が生じる。本章ではそれぞれの要素の伝導への寄与を議論する。

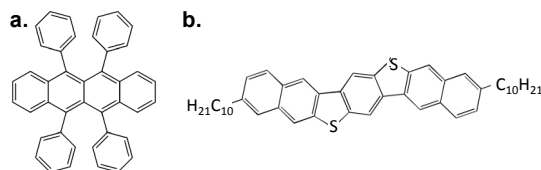


図 1 a、ルブレ単結晶と b、C₁₀-DNBDT-NW

Physical vapor transport (PVT) 法を用いて気相で成長させた単結晶ルブレ単結晶において、圧力媒体と Fluorinert を封入した diamond anvil cell (DAC) を用いて静水圧を印加した。常圧から 2.0 GPa までの範囲で単結晶 XRD を行い精密に結晶構造の変化を得た。それらを元にして、各圧力の有効質量を密度汎関数法 (汎関数: PBE/PBE、基底関数: 6-31G(d)) によって計算した。有効質量の逆数と移動度[5]は図 2a のような圧力依存性を示し、定性的な増減傾向は一致した (図 2a)。

トランスファー積分を用いて、「分子間の相対位置」と「分子自体の形状」の有効質量への寄与を求めると、図 2b に示すように、低圧領域 ($P < 0.6$ GPa) では隣接分子の接近による寄与が大きく、 t が大きく向上した。一

方で高圧領域 ($P > 0.6$ GPa) では電子雲同士の反発によってそれ以上の接近が困難になり、分子が変形する効果によって t が減少した。静水圧下における有機半導体の移動度は分子の接近による効果だけではなく、分子内変形の効果をも考慮する必要があることが分かった。

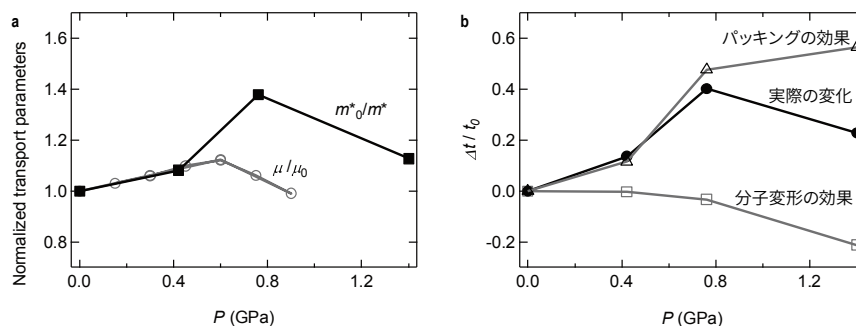


図 2 圧力下における伝導の変化。a、移動度と圧力の逆数の圧力依存性。b、伝導方向に隣接する分子間の t 。分子の相対位置の効果と変形の寄与についても示した。

3. C₁₀-DNBDT-NW 単結晶におけるキャリア伝導の非局在性

C₁₀-DNBDT-NW (図 1b) は、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、有機溶媒に可溶であることから溶液法により大面積の単結晶が得られる[6]。この性質は 4 章で行う ESR を高感度に測定することに適している。しかしこの材料でキャリアの非局在性は議論されておらず、高移動度が実現している機構は未解明であった。本研究では Hall 効果測定によって C₁₀-DNBDT-NW

におけるキャリア伝導の非局在性を議論する。

Hall 係数の逆数である $1/R_{\text{Hall}}$ とゲートによって注入されたキャリア密度 ne が完全に一致することから、電荷はローレンツ力を受けるバンド的な伝導をしていることを確認した。また、極薄アルミナ絶縁膜上において -OH 基や -COOH 基により修飾された自己組織化単分子膜上で伝導特性を測定し、良好に低電圧駆動することを確認した。C₁₀-DNBDT-NW は長いアルキル鎖を有するために、界面上のダイポールの影響を受けづらいのではないかと考えられる。

4. 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

本章では、ESR により測定されるスピンのダイナミクスを通して、有機半導体のキャリア散乱の温度依存性を議論する。C₁₀-DNBDT-NW のスピン緩和機構を明らかにし、その上でスピン・格子緩和時間 T_1 と、スピン・スピン緩和時間 T_2 から、低温におけるキャリアの局在性や電荷の緩和時間（運動量緩和時間） τ_p の温度依存性を議論する。

連続エッジキャスト法により成膜した大面積単結晶膜を用いて ESR 測定を行うことで、室温から 4 K までの広い範囲で高精度に T_1 、 T_2 を測定した（図 4）。また、FET 移動度と Hall 移動度は 200～300 K の範囲で良く一致しており、室温付近ではトラップの影響をほとんど受けずにバンド的な伝導が実現していることが示された。それゆえ τ_p をバンド理論に基づいて移動度と有効質量から求めた。

スピン緩和時間と運動量時間の間には $T > 100$ K で、 $T_1 \propto T_2 \propto \tau_p T^{-2}$ の関係が成り立っており、Elliott-Yafet (EY) 機構によるスピン緩和が支配的である。一方で $T < 100$ K で T_2 は超微細相互作用機構により緩和しており、キャリアの局在性が示唆される。 T_1 は低温でも EY 機構により $T^{2.85}$ に比例して増加していることから、移動度の温度依存性を T_1 から見積もることができる。それによると、格子欠陥の無い理想的な結晶やキャリアのドーピングによってトラップフィリングできた場合には、移動度は低温まで $\mu \propto T^{-0.85}$ に従って上昇し、4 K では最高 $650 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を取り得る。

5. 低周波 Raman 分光による熱揺らぎの測定

本章では有機半導体 C₁₀-DNBDT-NW において低周波ラマン分光を行い、分子の熱揺らぎを実測する。また、一軸性歪みによって分子の熱揺らぎが変化することを示す。

C₁₀-DNBDT-NW のバルク結晶（厚さ $> 1 \mu\text{m}$ ）を用いて低周波 Raman スペクトルを高感度に測定した。このバルク結晶は基板上での成長によって得られる薄膜性の結晶とは構造が異なるものの、計算によって予測される最低エネルギーのピーク（ 10 cm^{-1} ）までの測定に成功した。また、同一分子の結晶においても、結晶相が変わると低周波 Raman スペクトルは大きく変化することが分かった。

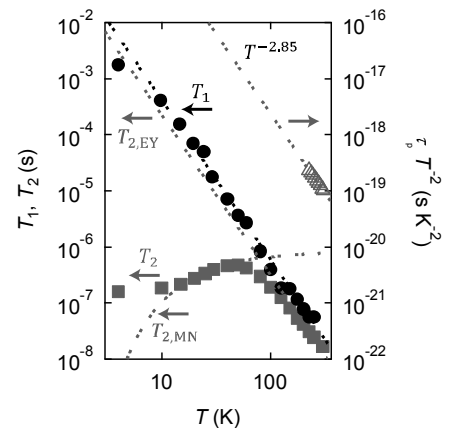


図 4 T_1 、 T_2 と $\tau_p T^2$ の温度依存性。

室温で励起可能な 25 meV 以下に分子内変形を伴うモードが多数存在する。このことは音響フォノンによって移動度の温度変化が定まる無機半導体との大きな違いである。エッジキャストを用いて成膜された薄膜性の結晶において、結晶の曲げによる一軸性の伸張歪みを加え、低周波モードの変化を測定した。C10-DNBDT-NW は、結晶を一軸方向に 3% 圧縮することで、移動度が 1.7 倍に増加することが報告されており [7]、低周波 Raman 分光によって熱揺らぎの変化を測定するための材料として適している。本測定では低周波領域における分子内振動モードが測定され、結晶を 2% 伸張することで 104 cm^{-1} のピークが 98 cm^{-1} にシフトした。このことから、例えば分子内の振動モードであっても低エネルギーの振動は分子間力とカップリングしていることが示された。また、このシフト量は無機半導体を同程度歪ませた場合と比較して 3 倍程度大きい [8]。分子振動と歪み大きな相関が、結晶の一軸圧縮下における移動度上昇に繋がったと考えられる。

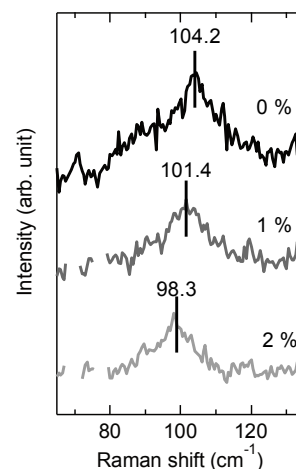


図 5 一軸伸張下における低周波 Raman スペクトル

6. 総括

本研究では電荷・スピン・フォノンの相関に着目し、有機半導体の伝導機構について研究を行った。得られた知見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。今後更に移動度を向上させるためには、トラップの低減ではなく有効質量の低下や分子の熱揺らぎの抑制によって本質的に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と短いため、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。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が、分子内モードについても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の向上だけでなく、分子振動の抑制に繋がる立体構造を持った分子が有効である。

参考文献

- [1] T. Fukami *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 143302 (2015).
- [2] J. Takeya *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 196804 (2007).
- [3] S. Fratini *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 2292 (2016).
- [4] H. Ishii *et al.*, *Phys. Rev. B* **85**, 245206 (2012).
- [5] Y. Okada *et al.*, *Phys. Rev. B* **84**, 245308 (2011).
- [6] J. Soeda *et al.*, *Appl. Phys. Express* **6**, 076503 (2013).
- [7] T. Kubo *et al.*, *Nat. Commun.* **7**, 11156 (2016).
- [8] R. Zallen *et al.*, *Phys. Rev. B* **9**, 4485 (1974).