

有機半導体ルブレン単結晶におけるキャリアダイナミクスの分光的研究

物質系専攻 47-116011 内田 隆介

指導教員：岡本 博（教授）

キーワード：有機半導体、キャリアダイナミクス、FET、レーザー分光、テラヘルツ電磁波

【背景・目的】

有機半導体は、フレキシブル、大面積化可能、軽量、安価といった無機半導体にはない特徴を持つことから、光・電子デバイスへの応用が期待されている。電子デバイス、特に電界効果トランジスタ(FET)の材料に用いるには、高いキャリア移動度を持つことが重要である。ルブレンは、単結晶FETにおいて、有機半導体の中で最大の移動度 $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示すことが報告され [1]、近年大きな注目を集めている。ルブレンは、図 1(a)のようにテトラセン骨格に4つのフェニル基がついた分子で

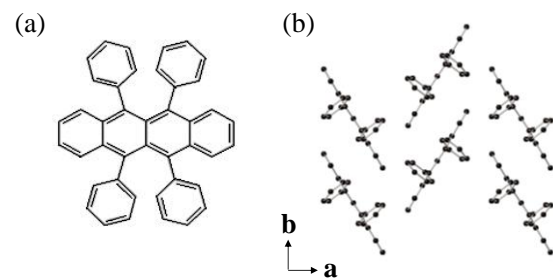


図 1 (a)ルブレンの分子構造

(b)ルブレンの結晶構造

あり、その結晶構造は図 1(b)のような herringbone 構造を取る。b 軸方向にテトラセン骨格が向かい合って配列しているため、この方向における π 軌道の重なりが大きくなり、高い移動度が生じる。一般に有機半導体のキャリアはホッピング伝導を行うため、その移動度は低い。一方、ルブレンにおいては、FET における Hall 効果の測定結果から、そのキャリアがバンドの中を自由キャリアとして伝導するバンド伝導であることが主張されている [2]。しかし、温度を低下すると、移動度はわずかに増加した後減少に転じるため、理想的なバンド伝導を示しているとは言い難く、その伝導機構は十分に解明されているとは言えない。キャリアの性質と伝導機構を明らかにするには、キャリアが誘起する赤外～テラヘルツ領域の吸収を測定するのが最も直接的かつ有効な方法である。そこで、本研究では、ルブレンを対象として、単結晶 FET を用いた電荷変調分光測定 (CMS)、および、バルク単結晶における可視ポンプテラヘルツプローブ分光測定を行った。

【実験方法】

ルブレン単結晶とその FET の作製は、大阪大学産業科学研究所の竹谷グループに依頼した。ルブレン単結晶は、Physical Vapor Transport (PVT) 法によって作製されたものである。CMS に用いた単結晶 FET は、Si/SiO₂ 基板にルブレン単結晶を貼り合わせることで作製されている (図 3(a) 挿入図)。また、ルブレン単結晶の表面に自己組織化分子膜を成長させることで、界面における不純物や欠陥による影響を抑えている。この FET においては、伝達特性の測定も依頼した。その結果から、ホールの移動度 $\mu = 4.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が得られている。この FET において、ゲート電圧 V_G の on/off を交互に繰り返しながら赤外領域の透過率を測定した。透過率測定には、フーリエ変換赤外分光装置 (FTIR) を用いた。電圧電源を FTIR と同期させてスペクトルの積算を行い、ゲート電圧 on によるキャリア蓄積層の生成に起

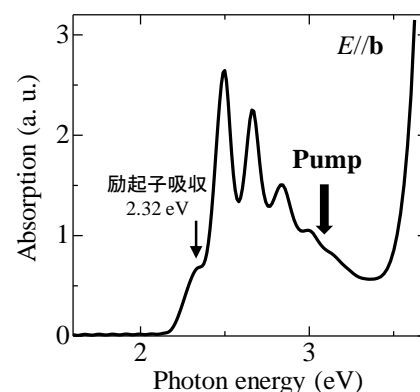


図 2 ルブレン単結晶の吸収スペクトル(E//b)

励起子吸収とそのパイブニック吸収が見られる

因する吸収変化（電荷変調スペクトル）を得た。

可視ポンプーテラヘルツプローブ分光測定では、光源に $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ レーザー（光子エネルギー 1.55 eV 、繰り返し周波数 1 kHz ）を用いた。ルブレ単結晶の励起吸収 2.32 eV より十分大きい 3.1 eV のポンプ光を用いることで（図 2）、ルブレ内に光キャリアを過渡的に生成させる。このキャリアによる吸収を、空気プラズマ法で発生させたテラヘルツパルス ($1\sim 15 \text{ THz}$) をプローブに用いて測定した。ポンプ光とテラヘルツ波の偏光は、いずれも **b** 軸に平行とした。テラヘルツ波は電気光学(EO)サンプリング法によって検出した。ポンプ光による透過テラヘルツ波の波形の変化から、フーリエ変換を用いて複素光学伝導度スペクトルを得た。

【結果・考察】

1. 単結晶 FET を用いた CMS 測定

図 3 に、 $V_G = -10 \text{ V}$ で測定されたルブレ単結晶 FET の電荷変調吸収スペクトル（実線）を示す。(a)と(b)は、それぞれ **a** 軸及び **b** 軸方向の偏光での結果である。いずれのスペクトルも、低波数に向けて滑らかに増加する成分に、顕著な振動構造が重畳している。振動構造は、ルブレと SiO_2 の界面にキャリア蓄積層が生成し、それによってルブレ単結晶内での多重反射(図 3(a)挿入図)が変調されたことによるものである。低波数に向けて増加する成分が、電場誘起されたキャリアによる応答であるが、この成分にはルブレのホールによる応答の他、負電極である Si の界面に蓄積された電子による応答が含まれている可能性がある。ルブレ単結晶での多重反射を考慮し、2つのキャリア蓄積層による応答に対し2つの Drude 応答成分を仮定して、両偏光のスペクトルを同時にフィッティングした。その際、**a** 軸方向の移動度 μ_a と **b** 軸方向の移動度 μ_b の比として、過去に報告されている $\mu_b = 3\mu_a$ を仮定した [3]。その結果、図 3 の破線に示すように実験データをよく再現することができた。得られた有効質量 ($m_a^* = 1.6m_e$ 、 $m_b^* = 1.3m_e$ (m_e は電子の質量)) は、**b** 軸方向が軽くなっており、バンド計算の結果と定性的に合致する。重要な点は、この解析で得られた **b** 軸方向の移動度 ($5.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) が、伝達特性から得られた移動度 $4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に極めて近い値となることである。すなわち、伝導特性を支配するキャリアを光学的に検出することが可能であることが実証された。以上から、ルブレ単結晶の電場誘起キャリア（ホール）は Drude 応答を示すこと、すなわち、バンド伝導することが結論される。

2. 可視ポンプーテラヘルツプローブ分光測定

室温における可視ポンプーテラヘルツプローブ分光測定によって得られた励起後 5 ps の複素光学伝導度スペクトルを、図 4 に示す。実部には、2つの特徴が見られる。1つは 8 THz 以上において高周波になるにつれて増加する成分である。これは、先行研究で確認されている赤外領域に存在する励起子の過渡吸収およびトラップされたキャリアによる吸収の裾によるものと考えられる [4]。もう1つは 8 THz 以下に観測される低周波に向かって増加する成分である。これが、光キャリアによる Drude 応答だと考えられる。そこで、この領域のスペクトルに対し、Drude model によるフィッティングを行った。虚部は、高周波領域に存在する吸収による効果を ($-i\omega$) で近似して解

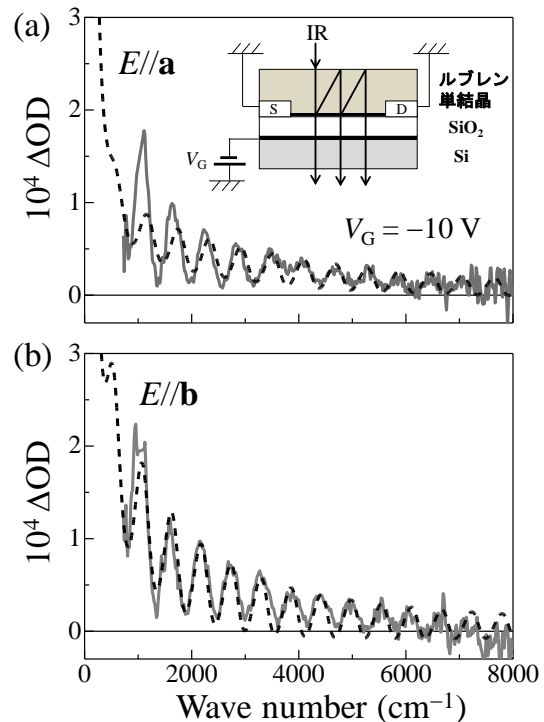


図 3 ルブレ単結晶 FET における電荷変調スペクトル

析した。その結果が図5の破線であり、実験結果を良く再現している。この解析によって得られた移動度は約 $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、ルブレ単結晶の内在的な移動度として妥当な値と考えられる。以上から、ルブレ単結晶（バルク）における光キャリアが、Drude 応答を示すことが明らかになった。

図5は、室温と50 Kにおける複素光学伝導度の実部を比較したものである。50 Kのスペクトルに対して、室温と同様のフィッティングを行った結果（図5破線）、移動度が約 $66 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ となり、室温の3倍以上の値が得られた。低温での移動度の増大は、フォノンによるキャリアの散乱の減少に起因し、バンド伝導を特徴づけるものである。詳細な検討から、Drude 応答を支配するキャリアはホールであることも確かめられた。以上を総合し、ルブレ単結晶（バルク）におけるキャリアがバンド伝導を行うことが結論された。

【結論】

FETを用いた電荷変調分光(CMS)では、ルブレ単結晶における電場誘起キャリアの吸収スペクトルがDrude 応答を示すことを明らかにした。また、可視ポンプ-テラヘルツプローブ分光測定で得られた光キャリアの複素光学伝導度スペクトルもDrude 応答で説明できることを示した。これらの結果から、ルブレにおけるホールキャリアがバンド伝導を示すと結論した。低温における可視ポンプ-テラヘルツプローブ分光測定の結果、キャリア移動度が低温ほど増大することを実証した。この結果は、有機半導体における低温での移動度の増加を明確にした初めての結果である。

【参考文献】

- [1] J. Takeya *et al.*, Appl. Phys. Lett. **90**, 102120 (2007).
- [2] V. Podzorov *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 226601 (2005).
- [3] V. C. Sunder *et al.*, Science **303**, 1644 (2004).
- [4] S. Tao *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 075204 (2011).

【論文・学会発表】

- (1) R. Uchida, H. Yada, M. Makino, Y. Matsui, K. Miwa, T. Uemura, J. Takeya and H. Okamoto, Appl. Phys. Lett. Submitted
- (2) S. Tao, N. Ohtani, R. Uchida, T. Miyamoto, Y. Matsui, H. Yada, H. Uemura, H. Matsuzaki, T. Uemura, J. Takeya and H. Okamoto, Phys. Rev. Lett., **109**, 097403 (2012).
- (3) 日本物理学会第67回年次大会「ルブレ単結晶電界効果トランジスタの電場変調赤外分光」他3件（口頭発表3件、ポスター発表1件）

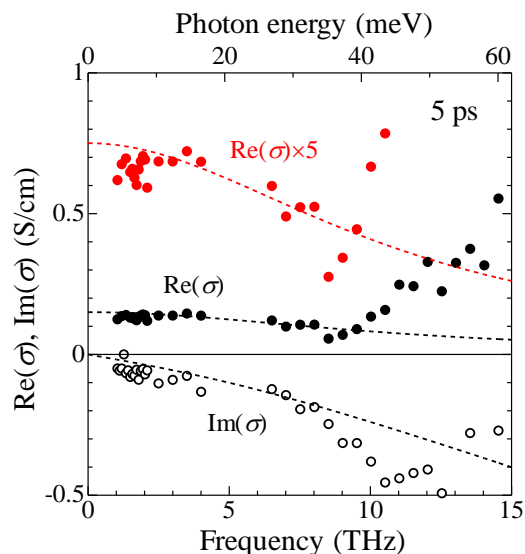


図4 ルブレ単結晶における複素光学伝導度スペクトル

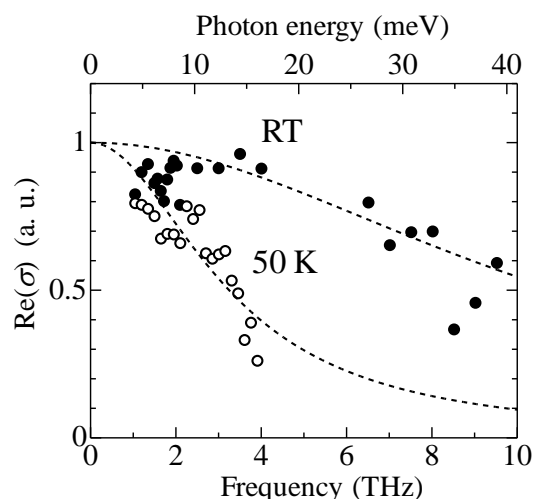


図5 ルブレ単結晶における光学伝導度の実部の温度依存性