

可視ポンプー広帯域テラヘルツプローブ分光による 有機半導体のキャリア伝導機構の研究

物質系専攻 47-126022 関根 寛
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、軽量、大面積化が可能といった無機半導体にはない特徴を有していることから、光・電子デバイスとしての応用が期待されている。主なデバイスとしては有機太陽電池、有機発光ダイオード、有機電界効果トランジスタなどが挙げられる。有機半導体をこれらのデバイスへ応用するためには、半導体中のキャリア伝導を解明することが重要である。一般に、無機半導体ではキャリア輸送が原子間力の強い共有結合に起因しているのに対し、有機半導体ではキャリア輸送が分子間の弱いファンデルワールス結合に起因している。その結果、ほとんどの有機半導体において、キャリアはホッピング伝導を行うと考えられている。しかし、FETの伝達特性の実験において非常に高い移動度を示すルブレングラフェンや C_{10} -DNTT においては、そのキャリアがバンド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ホール効果測定から主張されている。また、ルブレングラフェンにおいて、可視ポンプーテラヘルツプローブ分光を用いてテラヘルツ領域の複素光学伝導度を測定した先行研究により、ルブレングラフェン単結晶の光キャリアによる光学伝導度スペクトルの実部はドルーデ応答で説明されることが確かめられた[1]。したがって、このスペクトルにドルーデモデルでのフィッティング解析を行うことで内在的なキャリア移動度の評価を行うことが可能である。そこで、本研究では可視ポンプーテラヘルツプローブ分光を、ルブレングラフェン単結晶に加えて、ルブレングラフェンペレット（微結晶成型試料）、 C_{10} -DNTT ペレットに適用してテラヘルツ領域の複素光学伝導度を測定し、そのスペクトルについてフィッティング解析を行うことで、キャリア伝導機構の解明、および、移動度の定量的な評価を行った。微結晶成型試料であるペレットにおいても、その物質中の内在的なキャリア移動度の評価が行えることは、物質開拓をする上で非常に有用である。

【実験方法】

本研究で用いた試料は、すべて本物質系専攻の竹谷純一教授グループに作製を依頼し、提供していただいた。ルブレングラフェン単結晶は Physical Vapor Transport(PVT)法によって作製されたものであり、微結晶成型試料はその単結晶をすりつぶし、押し固めたものである。 C_{10} -DNTT ペレットについては、作製していただいた粉末状の微結晶をすりつぶし、押し固めて作製した。それぞれのペレットについて、微結晶試料の粒径は AFM 画像より、ルブレングラフェンは 100 ~ 200 nm、 C_{10} -DNTT は 30 ~ 90 nm と見積もられている。

可視ポンプー広帯域テラヘルツプローブ分光測定的光源には $Ti:Al_2O_3$ 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。ポンプ光は、ルブレングラフェン単結晶の励起子吸収 2.32 eV より十分大きい 3.1 eV のパルス光を用いることで、ルブレングラフェン内に光キャリアを過渡的に生成させ

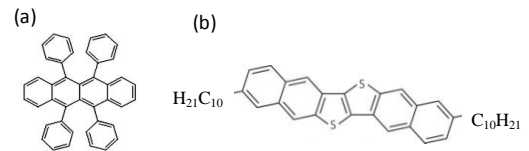


図 1 (a)ルブレンの分子構造

(b) C_{10} -DNTT の分子構造

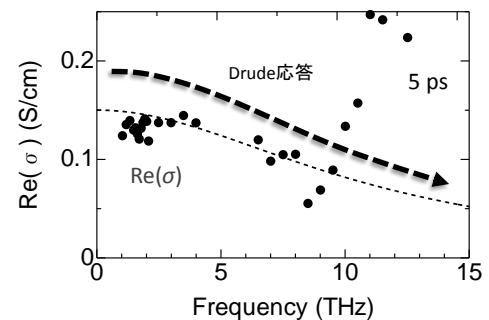


図 2 ルブレングラフェン単結晶の複素光学伝導度スペクトルの実部

る (C10-DNTT についても同様の理由から、3.1 eV のポンプ光を用いている)。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広帯域テラヘルツパルス(1~15 THz)をプローブに用いて測定した。なお、ルブレ単結晶においては、ポンプ光とテラヘルツ波の偏光をいずれも **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。

複素光学伝導度スペクトルの解析は、単結晶については先行研究においても用いられていたドルーデモデル、ペレット試料についてはドルーデモデルの拡張型であるドルーデスミスモデル[2]を用いた。このモデルはバンド伝導をするキャリアに対し、結晶粒界などによる後方散乱を考慮したものである。光学伝導度の式は、ドルーデモデルに c を含む項が加わった図 3 上の式で与えられ、この項に後方散乱の寄与が反映される。係数 c は 0 から -1 までの値をとり、-1 に近づくにつれて、後方散乱の寄与が大きくなり、スペクトルの概形は低周波数側が抑制されるような形状変化を示す。また、 $c=0$ ではドルーデモデルと同じ式になる。この解析からは単結晶と同一の移動度 μ と粒界の影響を含んだ直流伝導度測定で観測される実効的な移動度 μ_{DC} の 2 つを求めることができる。このモデルは、実際に無機半導体である Si のナノ結晶等の研究で用いられており、キャリアの平均自由行程 (nm オーダー) の数倍程度の結晶粒界を持つ試料において、ドルーデスミスモデルに従う光学伝導度スペクトルが得られている[3]。本研究で用いた試料の粒径は上述した通りなので、本試料においても後方散乱の影響が重要であると予想される。

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{Ne^2/m^*\Gamma}{1-i\omega/\Gamma} \left[1 + \frac{c}{(1-i\omega/\Gamma)} \right]$$

$-1 \leq c \leq 0 \quad c = 0 : \text{Drude model}$

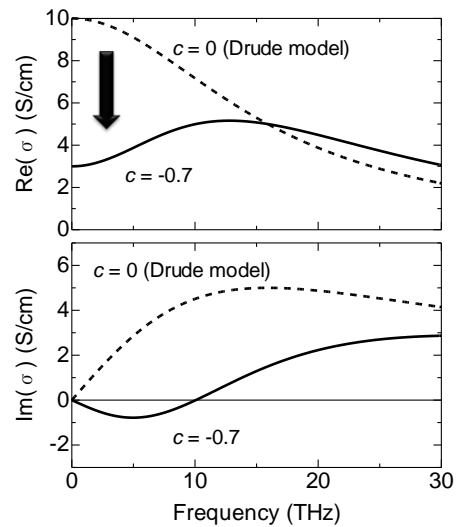


図 3 ドルーデスミスモデルによる複素光学伝導度スペクトルの概形

【結果・考察】

1. ルブレ単結晶の複素光学伝導度スペクトル

図 4(a)に、ルブレ単結晶にポンプ-プローブ分光を適用して求めた光励起後 5 ps 後の光学伝導度スペクトルを示す。8 THz 以下では、実部は低周波数に向かって増加する傾向を示し、金属的な状態が生じることがわかる。一方、8 THz 以上では、実部は逆に高周波数に向かって増大する。また、虚部は測定領域で負の値をとる。これらの特徴は、先行研究で確認されている、測定領域よりも高周波数側に存在する励起子や局在したキャリアによる強い吸収によるものと考えられる [1]。そこで、伝導キャリアの挙動を直接反映する 1 ~ 8 THz の領域のスペクトルを、ドルーデモデルで解析することとした。虚部が負となる特徴を再現するために、高周波側にローレンツモデルの存在を仮定して、その低周波極限である $-i\omega A$ の項をドルーデモデルの伝導度の表式に付け加えた式でフィッティングを行った結果が、図 4(a)の破線である。破線は実験結果を良く再現している。この解析のフィッティングパラメータから、移動度 μ は $24.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と見積もられた。ルブレ単結晶 FET において求められている最高の移動度は $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、本解析における移動度の評価は妥当なものであると考えられる。

2. ルブレペレットの複素光学伝導度スペクトル

図 4(b)に、ルブレペレットにおける励起後 5 ps 後の光学伝導度スペクトルを示す。なおペレットの場合、試料の厚みが約 0.2 mm と厚いため、11 THz 以上は測定できていない。図 4(a)と比較すると、単結晶とペレットでは明らかにスペクトル形状が異なることがわかる。これは、ペレット中の微結晶間の粒界の影響であると考えられる。そこで、ドルーデスミスモデルを採用し、

その表式に $-i\omega A$ の項を付け加えた式により解析を行った。フィッティング曲線(図中破線)は実験結果の特徴を再現している。得られたフィッティングパラメータから、移動度 μ は $24.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と見積もられた。これを単結晶のものと比較すると良く一致している。また、直流伝導度に対応する移動度 μ_{DC} は、 $4.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ となった。この値はルブレング多結晶FETで測定されている最高の移動度 $1.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と近い値である[4]。以上から、粒界を含む試料におけるキャリアの伝導機構は、バンド伝導に後方散乱が加わったものと理解することができることがわかった。重要な点は、粉末試料からでも単結晶における移動度の評価がある程度可能となったことである。

3. C₁₀-DNNTペレットの複素光学伝導度スペクトル

図4(c)に、C₁₀-DNNTペレットにおける励起後5 ps後の光学伝導度スペクトルを示す。これらのスペクトルをドルーデスミスモデルで解析したところ、実部、虚部ともに破線のように良く再現することができた。その結果、移動度 μ は $18.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、移動度 μ_{DC} は $3.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と見積もられた。C₁₀-DNNT単結晶FET、多結晶FETで得られている移動度は、それぞれ $11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $7.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である[5,6]。これらと比較すると、両者とも近い値を示していることがわかる。以上より、C₁₀-DNNTペレットにおいてもキャリア伝導機構は、バンド伝導に後方散乱の寄与を含んだモデルで表わされることが明らかとなった。

【結論】

ルブレング単結晶において、光キャリアの光学応答(光学伝導度スペクトル)はドルーデモデルに従うこと、また、光学伝導度スペクトルの解析によって移動度の評価が可能であることを明らかにした。一方、ルブレングペレットでの測定から、微結晶試料におけるキャリアの伝導が、バンド伝導に後方散乱の寄与を含んだモデルで表現されることを示した。また、その光学伝導度スペクトルをドルーデスミスモデルによって解析することで、単結晶におけるイントリンシックな移動度、及び、直流伝導度に対応する実効的な移動度の両者の評価が可能であることを実証した。さらに、C₁₀-DNNTペレットでの光学伝導度測定から、テラヘルツ分光に必要な大きな単結晶を得ることができない試料においても、移動度の評価が可能であることを示した。

【参考文献】

- [1] 内田隆介 修士論文 (2013).
- [2] N. V. Smith, PRB, **64**, 155106 (2001).
- [3] D. G. Cooke *et al.*, Phys. Rev. **B 73**, 193311 (2006).
- [4] X. Qian *et al.*, Organic Electronic **14**, 1052 (2013).
- [5] K. Nakayama *et al.*, Adv. Mater. **23**, 1626 (2011).
- [6] M. J. Kang *et al.*, Adv. Mater. **23**, 1222 (2011).

【学会発表等】

- (1) 日本物理学会 2012年秋季大会「C₁₀-DNNT 薄膜の可視ポンプ-THzプローブ分光」
他3件(日本物理学会2件、有機デバイス院生研究会1件)

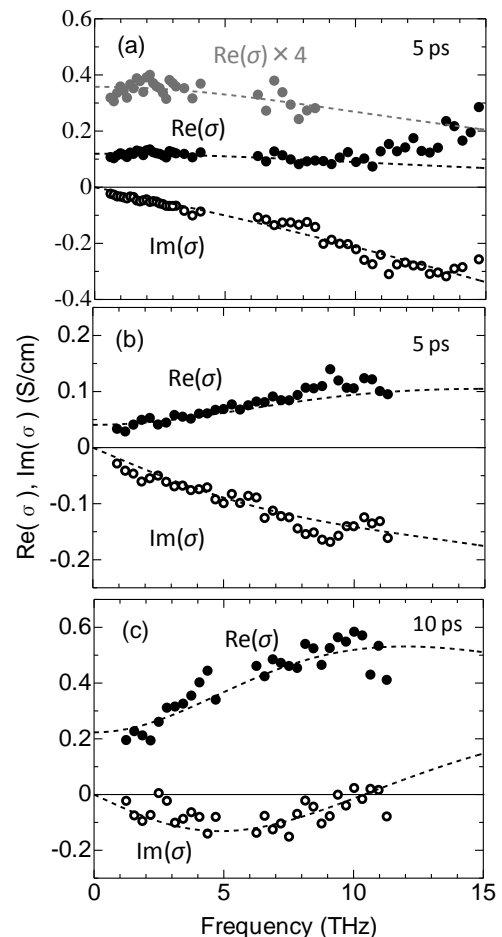


図4 (a)ルブレング単結晶,(b)ルブレングペレット,(c)C₁₀-DNNTペレットの複素光学伝導度スペクトルとフィッティング曲線