

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：14701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05129

研究課題名(和文)有機半導体結晶における自由キャリア観測によるバンド伝導性の検証

研究課題名(英文)Verification of band transport mechanism in organic semiconductors by observing free carriers

研究代表者

秋元 郁子(Akimoto, Ikuko)

和歌山大学・システム工学部・准教授

研究者番号：00314055

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高移動度を示す有機半導体においてバンド伝導性を裏付けることを目的とし、光注入した自由キャリアの伝導物性を無機半導体と対比的に研究した。ルブレン結晶での光キャリア注入機構を、励起子発光と光キャリアの反相関に基づき、電場印加による励起子解離と正孔伝導によると同定した。一方無機IV族半導体では、励起子とバンド間遷移による二つの光キャリア生成ルートを見いだした。ルブレン結晶で二光子励起法により注入した光キャリアについてサイクロトロン共鳴測定を実施し、2.5 Kで有効質量0.23 m_0 を示すスペクトルを得た。しかし、不可解な温度依存性や角度依存性を示したため、有効質量の断定には至らなかった。

研究成果の概要(英文)：We investigated transport properties of optically injected carriers in a high-mobility organic semiconductor, rubrene crystal, in comparison to those in non-organic semiconductors, with the aim of demonstrating the band transport mechanism in the organic system. First, we confirmed that optical carrier injection is established by the dissociation of excitons induced by electric field, based on an observation of anti-correlation between exciton luminescence and photocurrent. In contrast, we found that all optical carrier injection pathways via (i) the band-to-band transition and (ii) exciton dissociation in pure silicon and diamond crystals. Second, we performed the time-resolved cyclotron resonance measurement for carriers generated by two-photon excitation in rubrene crystals. A spectrum observed at 2.5 K indicated a peak centered at the effective mass of 0.23 m_0 , but the value was still unreliable because of the puzzling dependence on temperature and crystal orientation.

研究分野：数物系科学

キーワード：有機半導体 無機半導体 光キャリア 伝導機構 サイクロトロン共鳴

1. 研究開始当初の背景

有機分子を配列させた有機半導体は多様性をもつ次世代の電子デバイス材料として注目されている。従来のシリコンやヒ化ガリウムのような無機半導体からなるデバイスに匹敵するような高速デバイスを実現させるためには、キャリア輸送の伝導度が高いことが求められる。有機半導体の中でも高い易動度 (μ) が得られる低分子系材料として、ペンタセンなどのアセン系薄膜 (図1にその分子構造を示す) が長く研究利用されてきたが、その易動度は無機半導体と比べると桁違いに低く、 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であった。ところが2007年に、ルブレ分子 (図1) の単結晶で、一桁以上高い正孔易動度 ($40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) が報告された [Takeya *et al.*, Appl. Phys. Lett. **90**, 102120 (2007)]。この値はそれまでの有機材料に対する常識ではあり得ない程高く、日本の研究グループが牽引して、ルブレを用いた高性能な有機半導体デバイスの研究が精力的にされている。

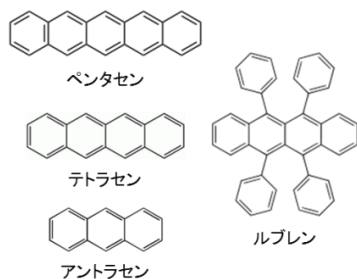


図1 主な有機半導体の分子構造

一方で、有機半導体が高易動度を示す原因を明らかにする研究も進められている。従来、無機半導体はバンド伝導、有機半導体はホッピング伝導により伝導機構が考えられてきており、ルブレ単結晶の高い易動度の値はそのクロスオーバー領域にあたる (図2)。

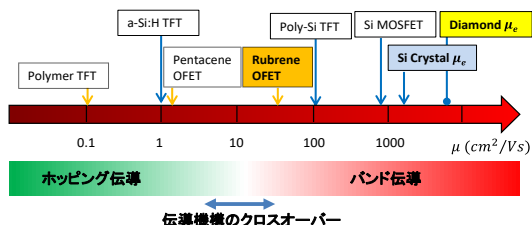


図2 有機・無機 (シリコン) 半導体の易動度と伝導機構

角度分解光電子分光 (ARPES) による価電子帯のバンド構造の観測 [Machida *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 156401 (2010)] やバンド計算 [Kobayashi, *et al.*, J. Chem. Phys. **139**, 014707 (2013)] の結果は、ルブレ単結晶における正孔

輸送が、隣り合う分子間の π 電子の重なりが成すエネルギーバンド内のバンド伝導によることを示唆している。分子性結晶で無機半導体と同じバンド伝導性が実現していることを実験的に証明することができれば、有機半導体における伝導性の概念の大きな転換となる。

無機半導体で理解されてきたバンド伝導機構では、キャリアの有効質量がバンド端でのエネルギー分散形状を反映する物理定数である。それは、キャリアの動きやすさを示す指標であるだけでなく、電子状態密度やキャリアのボーア半径など多くの物理量を規定するものとして重要である。この有効質量は、自由キャリアの磁場中での回転運動をマイクロ波などの電磁波による共鳴により検出することで、直接的に導出することができる (サイクロトロン共鳴 (CR) 法)。有機半導体でも自由正孔 (または、自由電子) の CR を実験的に確認できれば、無機半導体と同様の伝導キャリアが存在することを示す決定的な証拠になる。かつて、アントラセン結晶で CR スペクトルの報告 [Burland, Phys. Rev. Lett. **33**, 833 (1974)] がされたが、結晶方位に対する異方性についての検証はされておらず、満足な結果とは言えない。これ以降、有機半導体でのサイクロトロン共鳴の実験報告は我々が調べた限りされていない。

2. 研究の目的

本研究では、高易動度を示す有機半導体において自由キャリア運動を捉え、バンド伝導性を裏付けることを目的とした。そのため、高純度結晶に光キャリアを注入する方法を確立させる。そのキャリアに対して CR 法を適用し、伝導の基礎物理量である有効質量やキャリア散乱時間、易動度などを、無機半導体と対比的に研究し、ホッピング伝導とバンド伝導のクロスオーバー領域における伝導機構について新しい知見を得ることを目指した。

3. 研究の方法

サイクロトロン共鳴法では、周波数 (ν) のマイクロ波照射下で磁場 (B) を掃引して共鳴スペクトルを得る。図3中に示す共鳴条件の式に従い、共鳴信号の中心磁場 (B_0) からキャリアの有効質量 (m^*) が求まり、またスペクトル幅 (ΔB) からキャリア散乱時間 ($\tau = (2\pi\nu \Delta B/B_0)^{-1}$) を求めることができるため、バンド伝導の物理パラメータを得るには適した実験手法である。また、スペクトル

幅の温度依存性から有機半導体におけるキャリア散乱過程も明らかにできる。

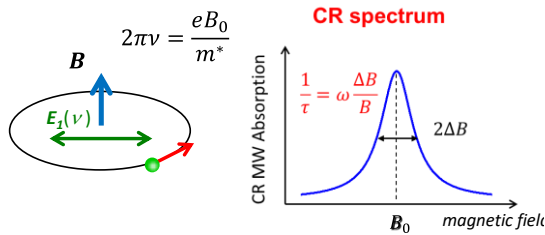


図3 サイクロトロン共鳴の原理図と共鳴条件

この共鳴を観測できる条件は、CR共鳴周波数 ν に対しキャリア散乱時間 τ が、 $2\pi\nu\tau > 1$ を満たす程長いことである。X-bandマイクロ波(9.6 GHz)に対しては、 $\tau > 20$ psである必要がある。したがって、外因性のキャリア散乱を排除するため高純度の結晶が必要であり、この真性半導体に光でキャリア注入し、10 K以下の低温で実験するのが望ましい。これまで、ダイヤモンドやシリコンの無機半導体では、バンド間励起もしくは励起子の衝突解離により、光キャリアを純粋に光励起のみで注入することができた。しかし、ルブレ単結晶における我々の初歩的実験では、HOMO-LUMOバンドギャップ以上の光エネルギーを用いた光励起のみでは、キャリア注入が達成されなかった。

よって本研究では、はじめに、有機半導体結晶への光によるキャリア注入法を低温で確立させる必要があった。アントラセン結晶での光キャリア注入法に倣った①有機-金属界面での光励起法、その他に②電場印加下での光励起法、③化学ドーピング法、④2光子励起法を試みた。その結果、②および④の有効性が分かったので、電場印加下での2光子光励起法を用いて研究を行った。

ルブレ単結晶は、ルブレ粉末を昇華精製した後、気相輸送法により作製した。典型的な結晶の写真を図4に示す。六角形の広い面(ab面)を持つ厚さ200 μm 程度の単結晶が得られる。このような結晶を透明電極であるITO膜が蒸着されたガラス板二枚で挟み、コンデンサー構造を作製した(図5)。透明電極の片側から結晶に定常光(波長442, 532 nm)を照射し、発光測定と光電流測定を同時に行った。図5の配置図に示すように、光キャリアは変位電流による電圧降下として測定した。また、波長可変ナノ秒パルスレーザー(SpectraPhysics, MOPO)照射下で、過渡的光キャリア測定を行った。特に、サイクロト

ロン共鳴測定のためには、図5上部に示すように、試料を内径 $\phi 3.2$ mmのESR試料管内に挿入できるように細長い構造に組み上げ、マイクロ波共振器内で光キャリアのマイクロ波応答測定を磁場掃引下で行った(Bruker, ELEXSYS E580)。

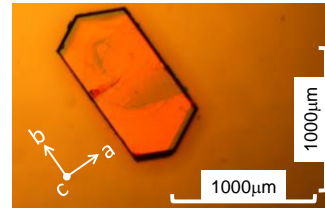


図4 作製したルブレ結晶

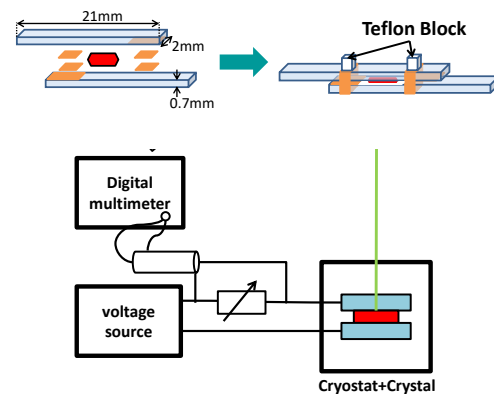


図5 サンドイッチ構造試料の概略図(上)と測定配置図(下)

4. 研究成果

(1) 光キャリア注入機構の解明

ルブレ結晶では、1kV/cm以上の電場印加下での光励起でのみ、キャリア注入できた。図6に結晶ab面にCW光を照射したときの電場強度に対する光電流を示す(●)。電場強度に比例して光電流は流れ、入射面が正電位である正電場側で光電流は大きかった。すなわち、正孔が結晶の深さ方向に伝搬する配置で電流が大きく観測され、ルブレ結晶での主キャリアが正孔であるとする報告と合致した。電場印加無しではほぼ電流が流れないことから、光励起では電気的に中性な励起子が生成し、それが電場により解離されて光キャリアが生成したことが示唆される。より効率良く光キャリアを注入するためにも、まずはこの機構を明らかにする必要がある。そこで、励起子発光強度と光キャリアの逆相関について同時計測により調べた。

CW光励起下で連続的に励起子発光スペクトルを測定して、電場ON/OFFによる発光強度の変化を調べた。発光積分強度の時間変化を図7に示す。20~40, 70~90回目の測定

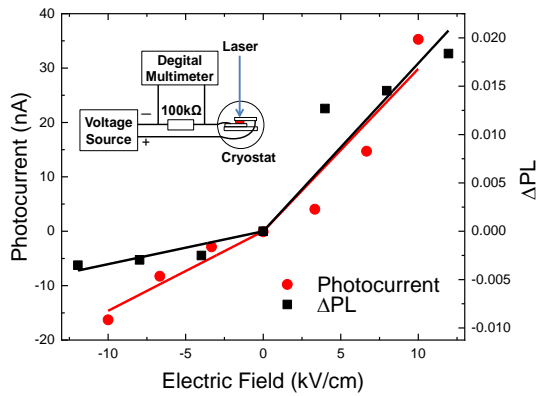


図6 室温での光電流と発光積分強度変化 (ΔPL) の電場依存性

の間のみ 12kV/cm の電場を印加している (図中色付き部分)。正電場印加のとき、電場 OFF に比べ電場 ON では発光積分強度が約 1.8% 減少した (■)。一方、負電場印加では発光積分強度に有意な変化は見られなかった (○)。電場強度に対する発光積分強度の減少割合 (ΔPL) を図6に示す (■)。光電流と同様に、正電位では電場に比例して ΔPL と光電流は増加し、一方、負電位に関しては ΔPL はほとんど変化しなかった。

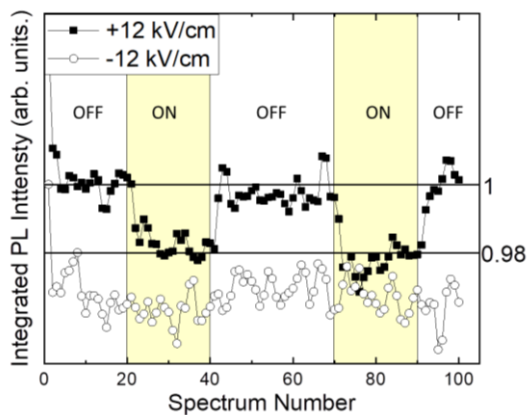


図7 室温での連続的に測定した発光積分強度 20~40, 70~90 回目の測定の間のみ 12kV/cm の電場が印加されている。

この実験結果は、ルブレリ結晶における光キャリア生成は、電場による励起子解離に由来することを明確に示している。すなわち、励起子が電場により正孔と電子に解離され、正孔が移動するとき励起子へ再結合できなくなるので、発光強度は減少することを示す。

また、表面が酸化したルブレリ結晶での発光と光キャリアの関係を調べた結果、表面の酸化層が励起子とキャリア両方に対してトラップとなることが分かった。以上の内容は論文として投稿中である。

(2) 過渡光キャリアの生成とマイクロ波応答

電場印加下でのパルス光照射により生成した過渡キャリアについて、キャリア生成の励起波長依存性を、1光子励起および2光子励起により調べた。その結果、図8に示すように、1光子励起では吸収端より低い光子エネルギー (2.1~2.2 eV) で効率良くキャリアが生成し (○)、キャップ内状態がキャリア生成に関与していることが再確認された。一方、結晶表面の効果が相対的に低くなる二光子励起では、結晶 ab 面の吸収スペクトルに対応する励起スペクトルを示し (■)、固有吸収に対応して光キャリアが生成していることが分かった。

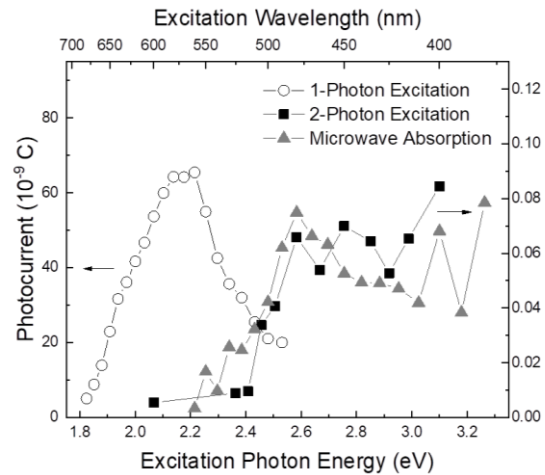


図8 室温における光キャリアの励起光子エネルギー依存性 1光子励起 (○) と2光子励起 (■)。90 K での2光子励起でのマイクロ波応答の励起光子エネルギー依存性 (▲)。2光子励起の結果は2倍の光子エネルギーでプロットしている。

1光子励起では、低温で自由キャリアを生成させることが難しかったが、2光子励起によって結晶内部にキャリアを生成させることにより、キャリアのマイクロ波応答を低温で計測することができるようになった。マイクロ波応答の励起光子エネルギー依存性も、室温での光キャリアと同様に、固有吸収に対応するものであった (図8 ▲)。

このマイクロ波応答の磁場スペクトルを観測した。図9に示すように、100 mT 以下にピークをもつスペクトルが得られたが、温度が低いほど中心磁場が高磁場側にシフトする上、低温ほどスペクトル幅が広いという、通常の CR スペクトルでは考えられない温度依存性を示した。試みに 2.5 K でのピークから有効質量を見積もると 0.23 m_0 であった。しかし、結晶の角度を回転させても、本来期待される鋭敏な変化が観測されなかった。こ

の信号はITOガラス由来では無いことは確かめられている。

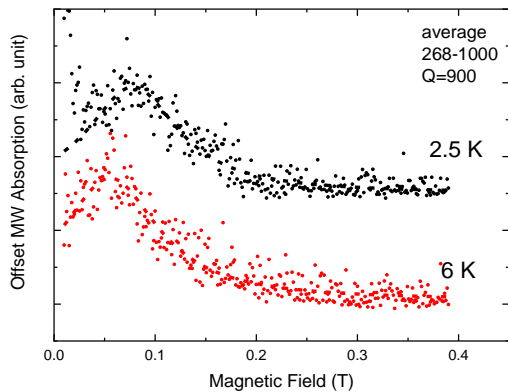


図9 2光子励起による光キャリアのマイクロ波応答の磁場掃引スペクトル。破線はローレンツ関数。

一方で、ARPESによる実測されたバンド分散曲線から予想されている正孔の有効質量: $0.63 m_0$ (Γ -Y 方向)、あるいは、 $0.84 m_0$ (Γ -M 方向)[Nakayama *et al.*, Appl. Phys. Exp. 5 (2012) 111601]を参考にすると、9.64 GHz のマイクロ波との共鳴では、磁場 217~289 mT を中心としたCRスペクトルが予測され、今回の結果とは大きく異なる。今回得た信号は、ルブレン結晶の固有吸収に由来するものではあるものの、自由キャリアのCRスペクトルとは断定できないもので、したがって、バンドパラメータの値を決定づけるには至らなかった。

(3) 無機半導体でのキャリア物性

一方、有機半導体と対比的に調べた無機半導体においては、TRCR法によりキャリア生成機構およびキャリア散乱機構の詳細を解明でき、雑誌論文としてまとめた。

高純度シリコン結晶では、CRの時間分解励起スペクトルを詳細に調べることで、二つの光キャリア注入経路を観測することに成功した。すなわち、(i)バンド間遷移と(ii)励起子生成後の解離である。特に、(ii)の経路で余剰エネルギーを抑えてキャリアを生成させると、バレー分極を注入できることを明らかにした(図10 雑誌論文①)。

また、高純度ダイヤモンド結晶では、作製法の違いによるキャリア散乱レートの違いについて調べ、キャリア散乱には転位の有無はあまり関係無く、含まれる不純物により、低温での散乱機構が律速されることを明らかにした(図11 雑誌論文②)。

以上のことから、有機半導体では低温で光キャリアを十分な密度で生成することの困難さを克服仕切れず、キャリア物性の解明には今一歩及んでいない。

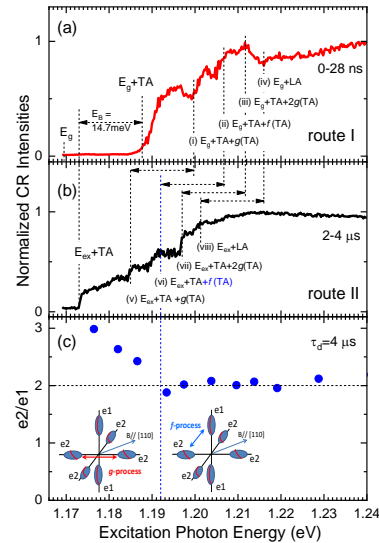


図10 高純度シリコン結晶におけるキャリア生成励起スペクトル(a)励起後28ns、(b)励起後2-4ms、および(c)バレー分極注入を示す電子ピーク比(発表論文 雑誌論文①より)

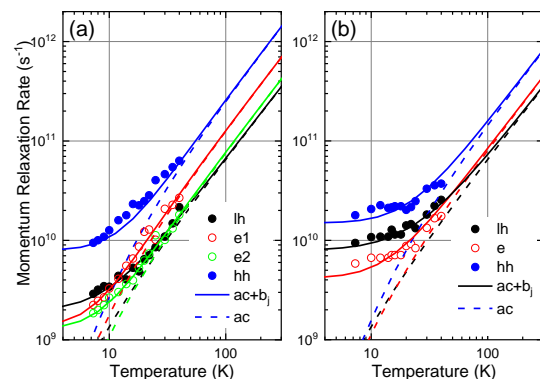


図11 キャリア散乱レートの結晶依存性 (a) CVD結晶 ($[B] < 1$ ppb, $[N] < 5$ ppb), (b) dislocation free HPHT結晶 ($[B] < 0.8$ ppb, $[N] < 45$ ppb) (発表論文 雑誌論文②より)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2件)

①I. Akimoto, N. Naka, “Two optical routes of cold carrier injection in silicon revealed by time-resolved excitation spectroscopy”, Applied Physics Express 10, 061301-1-4 (2017). “selected for Spotlights”, 査読有。

(DOI:10.7567/APEX.10.061301)

②N. Naka, H. Morimoto, I. Akimoto, “Excitons and fundamental transport properties of diamond under photo-injection”, Physica Status Solidi A,

213, 2551-2563 (2016), 査読有.
(DOI: 10.1002/pssa.201600237)

[学会発表] (計 19件)

- ① N. Naka, I. Akimoto, “Optical injection of valley-polarized electrons in group-IV semiconductors”, EXCON2018 (Nara, Japan, 11 July 2018, invited). 【発表確定】
- ② K. Goto, T. Takayama, K. Ohata, I. Akimoto, “Photocurrent injection by two photon excitation in rubrene single crystal”, EXCON2018 (Nara, Japan, July, 2018). 【発表確定】
- ③ S. Hamabata, I. Akimoto, N. Naka, “Two routes of optical carrier injection in high-purity diamond”, EXCON2018 (Nara, Japan, July, 2018). 【発表確定】
- ④ 濱端沙耶香, 秋元郁子, 中暢子, 「高純度ダイヤモンド結晶における光キャリア生成経路の温度依存性」, 日本物理学会 第73回年次大会 (東京理科大野田キャンパス) (2018年3月)
- ⑤ N. Naka, S. Hamabata, K. Konishi, J. H. Kaneko, I. Akimoto, “Time-resolved spectroscopy on intrinsic diamond for reassessment of the exciton binding energy”, SBDD XXIII 2018 (Hasselt, Belgium, March, 2018).
- ⑥ K. Konishi, I. Akimoto, H. Matsuoka, Ian. Friel, J. Isberg, N. Naka, “Enhanced mobility of excitons under inelastic phonon scattering in intrinsic diamond”, SBDD XXIII 2018 (Hasselt, Belgium, March, 2018).
- ⑦ 後藤建太, 高山敏暢, 秋元郁子, 「ルブレ単結晶における電場印加下での光キャリア生成」, 第28回光物性研究会(8 Dec. 2017 京都大学化研).
- ⑧ 濱端沙耶香, 秋元郁子, 中暢子, 「高純度ダイヤモンド結晶における光キャリア生成経路」, 第28回光物性研究会(8 Dec. 2017 京都大学化研).
- ⑨ 後藤建太, 高山敏暢, 秋元郁子, 「ルブレ単結晶における電場印加下での光キャリア生成と試料酸化の影響」 (23pPSA-27), 日本物理学会 2017年秋季大会 (岩手大学) (2017年9月).
- ⑩ 秋元郁子, 中暢子, 「高純度ダイヤモンド結晶における光キャリア生成過程の励起波長依存性」 (24aA28-8), 日本物理学会 2017年秋季大会 (岩手大学) (2017年9月).
- ⑪ 秋元郁子, 中暢子, 「高純度シリコン結晶におけるバレー選択的キャリア生成」

20aB14-4, 日本物理学会 第72回年次大会 (大阪大学) (2017年3月).

- ⑫ N. Naka, I. Akimoto, T. Shimomura, Ian Friel, and J. Isberg, “Enhanced electron mobility in intrinsic diamond at cryogenic temperatures”, SBDD XXII (Hasselt, Belgium, March 9-11, 2017).
- ⑬ 高山敏暢, 大島慶三, 秋元郁子, 「ルブレ単結晶におけるマイクロ波共振器内での光キャリア注入」 IA-18, 第27回光物性研究会(2 Dec. 2016 神戸大学).
- ⑭ 秋元郁子, 高山敏暢, 大島慶三, 中暢子, 「結晶成長法の異なる高純度シリコンにおける光キャリアサイクロトロン共鳴」 15pPSA-34, 日本物理学会 2016年秋季大会 (金沢大学) (2016年9月).
- ⑮ I. Akimoto and N. Naka, “Exciton interband relaxation observed by time-resolved cyclotron resonance in diamond”, DPC16 (Paris, France, 17-22, Jul. 2016).
- ⑯ 秋元郁子, 大島慶三, 中暢子, 「高純度シリコン結晶における光生成キャリアのダイナミクス」 20pBP-7, 日本物理学会第71回年次大会 (東北学院大学) (2016年3月).
- ⑰ N. Naka, H. Morimoto, I. Akimoto, “Excitons and fundamental properties of diamond”, SBDD XXI (Hasselt, Belgium, March 9-11, 2016, invited).
- ⑱ 秋元郁子, 大島慶三, 半田裕之, 中暢子, 「高抵抗シリコンにおける光キャリア生成過程の励起波長依存性」, 日本物理学会 2015年秋季大会 (関西大学) (2015年9月).
- ⑲ 大島慶三, 合羽一貴, 半田裕之, 秋元郁子, 中暢子, 「高抵抗シリコンにおける定常・パルス光生成キャリアによるサイクロトロン共鳴の比較」, 日本物理学会 2015年秋季大会 (関西大学) (2015年9月).

6. 研究組織

(1)研究代表者

秋元 郁子 (AKIMOTO, Ikuko)
和歌山大学・システム工学部・准教授
研究者番号: 00314055

(2)研究分担者

中 暢子 (NAKA, Nobuko)
京都大学大学院・理学研究科・准教授
研究者番号: 10292830