

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13334

研究課題名(和文)有機半導体におけるフェムト秒領域のバリスティック伝導の探究

研究課題名(英文) Exploration of ballistic conduction on the femtosecond scale in organic semiconductors

研究代表者

鵜沼 毅也 (Unuma, Takeya)

長岡技術科学大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20456693

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：主要な有機半導体の1つである共役ポリマーにおいて、バイアス電場で電子と正孔が超高速運動する様子をテラヘルツ放射波形に基づいて調べた。異なる主鎖構造をもつ複数の共役ポリマー薄膜をフェムト秒レーザーパルス(フェムトは 10^{-15} 乗)で励起したところ、得られた放射信号は同じ桁の大きさおよび非常に似た形状をもつことが分かった。これは、超高速運動の形態がそれらの共役ポリマーに共通していることを意味する。さらに、放射波形を詳しく解析することによって、関与する分極が電子-正孔対に生成され350フェムト秒未満で消滅していることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We investigated the ultrafast motion of electrons and holes under bias electric field in conjugated polymers, which are major organic semiconductors, on the basis of emitted terahertz waveforms. When several conjugated polymer films with different main chains were excited by femtosecond laser pulses, the obtained terahertz signals were found to have the same order of magnitude and quite similar shapes. This means that the ultrafast motion is common to the conjugated polymers. A detailed analysis of terahertz waveforms revealed that the polarization relevant to terahertz emission is created by electron-hole pairs and quenched on the time scale of less than 350 fs.

研究分野：半導体物性

キーワード：共役ポリマー テラヘルツ放射 フェムト秒 超高速現象 高電場効果

1. 研究開始当初の背景

(1) 固体における電気伝導は、電子や正孔が印加電場から力を受けながらドリフト運動することによって生じる。通常、その運動には結晶性の乱れ(欠陥, 不純物, 格子振動などの散乱体)に由来する抵抗力も伴うため、ドリフト速度は最終的に電場に依存した定常値に達する。上記のようなドリフト速度の振る舞いを最も簡単に記述するのはDrudeモデルである。一方、途中で散乱されなければ、電子や正孔は電場によって加速され続けると考えられる。このような現象は、バリスティック伝導と呼ばれる。

(2) 半導体結晶に高いバイアス電場を印加してフェムト秒光パルスを照射すると、平衡状態から大きく外れた状態に電子と正孔が作られ、Maxwell電磁気学に従って加速時にテラヘルツ電磁波が外部へ放射される。その放射波形を検出することによって、無機半導体のバルク結晶[A. Leitenstorfer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **82**, 5140 (1999)]や超格子構造[T. Unuma *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 125329 (2010)]におけるバリスティック伝導の様子が報告されている。このような超高速応答を理解し制御することは、デバイスの高速化を実現するための学理として重要になってきている。

(3) 有機半導体は、無機半導体に比べて安価で柔らかいという特長をもち、フレキシブルデバイスに不可欠な材料である。一方、結晶性の点で劣るためデバイスの高速動作には課題を抱えている。2003-2004年に、主要な有機半導体の1つである共役ポリマーについて、バイアス電場下でのフェムト秒光パルス照射によるテラヘルツ放射が報告された[C. Soci and D. Moses, Synth. Met. **139**, 815 (2003); E. Hendry *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 033202 (2004)]。しかし、対象はフェニレンビニレンをベースとしたポリマーに限られており、後続の報告は存在しなかった。そのため、テラヘルツ放射が様々な主鎖構造をもつ共役ポリマーに共通する性質であるのかどうかはよく分かっていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、バイアス電場の印加された複数の共役ポリマー薄膜においてフェムト秒光パルス照射によるテラヘルツ放射を系統的に観測し、電子と正孔の超高速応答が主鎖構造に対してどのように依存するのかを明らかにすることを目的とした。これには、下記の2つのチャレンジ性が含まれている。

第一に、背景で述べたように共役ポリマーからのテラヘルツ放射はわずか2件しか報告されておらず、観測自体の難度が高いと考えられる点である。第二に、有機デバイス材料では困難と考えられてきたバリスティック伝導の可能性を追求する点である。共役ポリマーでは、単結合と二重結合を交互に並べた主鎖

が伝導経路になるため、(薄膜全体には整然とした結晶構造がなくても)個々の分子内で一次元性を反映した超高速応答が期待される。このような観点で、テラヘルツ放射波形から応答の特徴を抽出することを目指した。

3. 研究の方法

(1) 共役ポリマー薄膜試料の作製

代表的な共役ポリマーとしてポリチオフェン(P3HT)、ポリフェニレンビニレン(MEH-PPV)、およびポリフルオレン(F8BT)を選び、各々のクロロホルム溶液を作製した。図1に示すように、スライドガラス表面にAlの半平面状電極を0.5 mmの間隔で向かい合うように加工し、その上に溶液をキャストすることによって3種類の試料を用意した。成膜された共役ポリマーの厚さは30-100 μmであった。さらに、参照試料として同じ電極パターンをもつアンドープGaAs結晶も用意した。

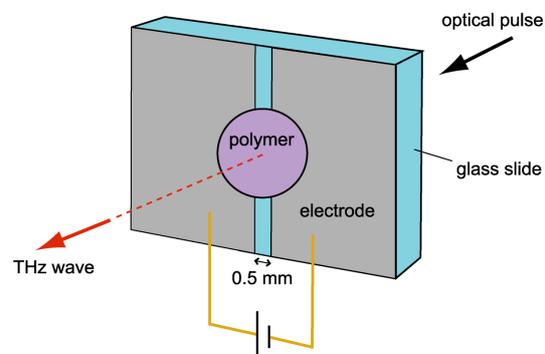


図1 共役ポリマー薄膜のテラヘルツ放射分光の模式図[雑誌論文①の Supplementary data より引用]

(2) テラヘルツ放射分光および波形解析

図1に示すように共役ポリマー薄膜の面内に最大600 Vのバイアス電圧を印加した状況で、スライドガラスの裏面から励起光パルス(中心波長800 nm, パルス時間幅120 fs)を垂直入射させることによって、薄膜中に電子-正孔対を作った。ピコ秒スケールで変化する電流が共役ポリマー中の真電流または変位電流から生じ、過渡的なテラヘルツ電磁波の放射源となる。テラヘルツ放射電場(電流の時間微分に比例)を試料の表面側で観測し、厚さ0.2 mmのZnTe結晶(電気光学センサー)によって時間領域で記録した。

3種類の共役ポリマー薄膜試料および参照用GaAs結晶から得られた放射波形を比較し、電子-正孔対の超高速応答の特徴を注意深く把握した。さらに、シミュレーションで放射波形の再現を試み、特徴を定量的に抽出した。なお、各々の試料において、放射信号はバイアス電圧に対して線形に増加することが確認された。さらに、励起強度を0.13-1.8 mJ/cm²の範囲で一桁変化させると、放射信号の形状は変化せず振幅のみが著しく変化の様子が観測された。

4. 研究成果

(1) 光パルス励起された共役ポリマー薄膜のテラヘルツ放射波形の観測

共役ポリマー薄膜の面内にバイアス電場を印加した状況でフェムト秒光パルス励起を行い、テラヘルツ放射を観測することに成功した。バイアス電場 12 kV/cm, 励起強度 0.76 mJ/cm² における P3HT 薄膜のテラヘルツ放射波形を図 2 に実線で示す。放射信号は、最初に正の小さなピーク、次に負の最大ピーク、その後正の小さなピークをもっている。この意味を理解するために、GaAs 結晶のテラヘルツ放射波形 (破線) を比較対象として示す。GaAs 結晶においては、光パルスによって励起されたキャリアが最初にΓバレーでバイアス電場に加速されるため正の信号が生じ、引き続いてキャリアが有効質量の大きなサテライトバレーへ移るため負の信号が生じるという物理的機構が知られている [M. Abe *et al.*, Appl. Phys. Lett. **81**, 679 (2002); Y. M. Zhu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **93**, 042116 (2008)]。上記の実線は破線と大きく異なっており、単純なバイアス電場に沿った自由キャリア加速とは別のテラヘルツ放射機構を示唆している。

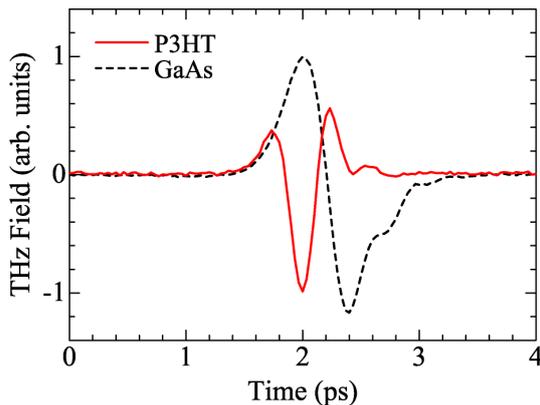


図 2 面内バイアス電場が印加されたポリチオフェン薄膜のテラヘルツ放射波形 (実線) [雑誌論文①より引用]。同じ電極パターンをもつ GaAs 結晶のテラヘルツ放射波形 (破線) と比べ、実線は大きく異なる特徴を示している。

(2) 異なる主鎖をもつ複数の共役ポリマーに共通したテラヘルツ放射波形の特徴

P3HT 薄膜, MEH-PPV 薄膜, および F8BT 薄膜のテラヘルツ放射波形を図 3(a) に示す (MEH-PPV, F8BT に対する縦軸の値はそれぞれ 1.7 倍, 4.5 倍されている)。3 つの放射信号は、同じ桁の大きさおよび非常に似た形状をもつことが明らかになった。したがって、テラヘルツ放射の背後にある物理は、異なる主鎖をもつ共役ポリマーに共通していると考えられる。ここで、観測された放射信号が負の最大ピークの時刻 (2.0 ps) に関して左右対称に近い形状で現れていることに着目し、左右対称な瞬时分極から発生した変位電流がポリマー中を流れていると推測して放射

波形の再現を試みた。

ガウス関数型の瞬时分極を仮定し、測定系の時間分解能と同程度の半値全幅 (0.35 ps) を与えて 2 階時間微分を求めると、図 3(b) のように正の小さなピークと負の最大ピークをもつ左右対称の波形が得られた。さらに、これを検出素子 (厚さ 0.2 mm の ZnTe 結晶) の応答関数と畳み込むことにより、テラヘルツ放射波形を図 3(c) の黒線のようにシミュレートすることができた。これは、図 3(c) に赤線で重ね描きされた測定結果の特徴を非常によく再現している。したがって、図 3(a) の放射波形は実際に瞬时分極から発生し、検出素子を通してわずかに歪んで検出されたものであることが分かった。上記の瞬时分極の特徴は、検出素子としてポロメータ [C. Soci and D. Moses, Synth. Met. **139**, 815 (2003)] や厚い電気光学結晶 [E. Hendry *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 033202 (2004)] を用いた先行研究ではこれまで報告されておらず、今回初めて得られた知見である。

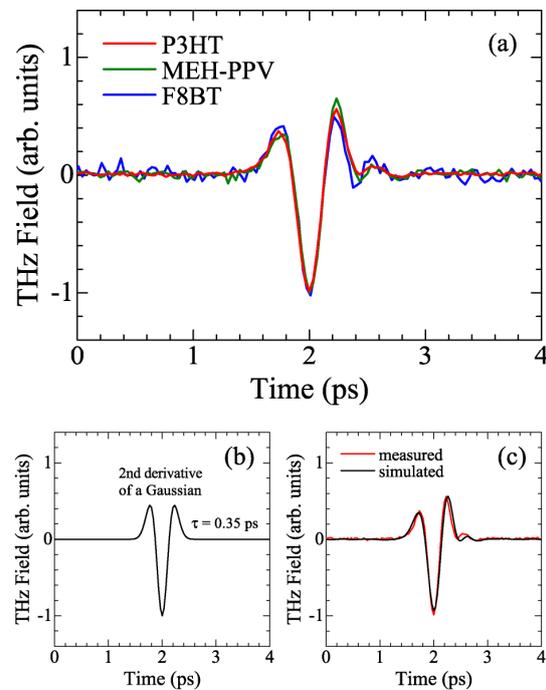


図 3 テラヘルツ放射波形の測定結果とシミュレーション結果 [雑誌論文①より引用] : (a) 3 種類の異なる共役ポリマーに対する測定結果, (b) 半値全幅 0.35 ps をもつガウス型瞬时分極の 2 階時間微分に対するシミュレーション結果, (c) シミュレーション結果を検出素子の応答関数と畳み込んでポリチオフェンに対する測定結果と比較した様子。

(3) テラヘルツ放射振幅の励起強度依存性と電子系の超高速応答に関する微視的考察

P3HT 薄膜, MEH-PPV 薄膜, および F8BT 薄膜の励起強度に対するテラヘルツ放射振幅の依存性を図 4 (両対数グラフ) に示す。P3HT 薄膜の放射振幅は、励起強度 0.13–1.8 mJ/cm²

の範囲で0.97乗の依存性をもっている。この結果は、一光子吸収による電子-正孔対の実励起か、二次の光学非線形性による光整流のいずれかで瞬时分極が生成されたことを意味している（いずれの場合にも放射振幅は励起強度の1乗で増加する）。さらに、MEH-PPV 薄膜と F8BT 薄膜の放射振幅はそれぞれ1.8乗と2.0乗の励起強度依存性をもっている。この結果は、瞬时分極の生成において局在状態を経由した二段階励起（2乗の依存性をもたらす）が関わったことを示唆している。

上に述べた2種類のありうる機構（電子-正孔対の実励起、光学非線形性による光整流）に基づいて、瞬时分極がどのように生成されるのかを微視的に考察した。電子-正孔対の実励起においては、電子と正孔の波動関数がバイアス電場下で反対方向にずれるので、分極が複数の励起子によってコヒーレントに生成される（その後、フォノンによって乱雑化され、急速に消滅する）と期待される。この過程は、局在状態を経由しない実励起（1.55 eV 光子の一回吸収）、または局在状態を経由する実励起（1.55 eV 光子の二回吸収）によって誘起される。一方、バイアス電場下の光整流においては、分極は励起光パルスと同程度の時間幅で現れると期待される。この過程は、単独の仮想励起、または局在状態へ実励起された直後の仮想励起によって誘起される。

P3HT は3種類の共役ポリマーの中で最も狭いエネルギーギャップをもち、また一般に最も高い結晶性をもつことが知られている。エネルギーギャップの広さや結晶性の低さに応じて、局在状態を経由した二段階励起が共鳴的に増大され通常の励起よりも高効率であれば、観測されたテラヘルツ放射振幅の励起強度依存性を励起子形成か光整流のいずれかによって定性的に説明することができる。

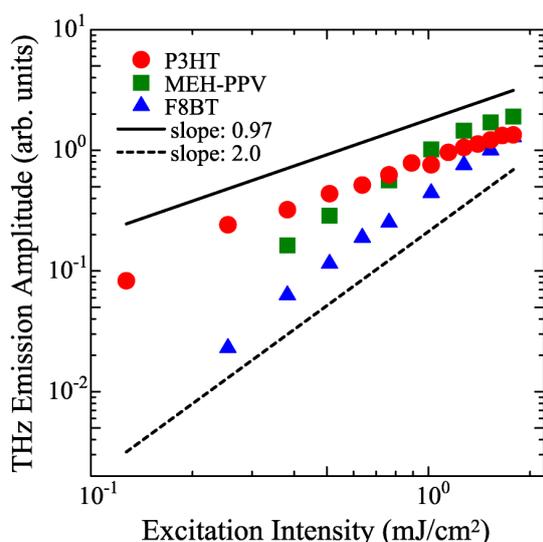


図4 3種類の異なる共役ポリマーにおけるテラヘルツ放射振幅の励起強度依存性[雑誌論文①より引用]

(4) その他の知見

①テラヘルツ放射波形の時間原点決定法を因果律に基づいて拡張し、瞬时分極の寄与が含まれている場合へ適用できるようにした。因果律とは、原因（励起光パルスの入射）の前に結果（テラヘルツ放射）は生じえないという物理的概念であり、時間原点とは励起光パルスのピークが入射した時刻である。研究代表者らが以前に開発した原型の方法[T. Unuma *et al.*, *Opt. Express* **19**, 12759 (2011)]は、瞬时分極の寄与を考慮せずに定式化されており、(2)で述べた共役ポリマーのテラヘルツ放射波形の解析にそのまま利用することができなかった。そこで、瞬时分極の寄与を取り入れて因果律に基づく再定式化を試み、方法の拡張に成功した。その結果、図3(a)の測定データについて、時間原点が負の最大ピークの時刻にあることが分かった。これは、放射波形のシミュレーションに用いられた時間原点と一致しており、(2)で述べた放射波形の再現が因果律の観点から妥当であったことを意味している。

②ポリチオフェン類の1つである PEDOT:PSS の薄膜において、モルフォロジーと面内伝導の間の関係性を、プローブ顕微鏡観察によるナノメートルスケール電流像の解析から明らかにした。共役ポリマー薄膜は分子鎖の集合体であるので、伝導経路をナノメートルスケールで微視的に把握して制御することが試料の品質向上のために重要である。薄膜作製前の PEDOT:PSS 水性分散液にエチレングリコールを添加すると面内伝導度が向上することはよく知られているが、添加物によって微視的にどのような変化が引き起こされるのかについては矛盾する複数の報告があった。今回、エチレングリコール添加量を0%から9%まで変化させた PEDOT:PSS 薄膜のプローブ顕微鏡観察によるナノメートルスケール電流像を系統的に解析し、PEDOT-rich な伝導ドメインがより小さなドメインに分割する（総面積を保ちながら）ことを介して面内伝導度が上昇する様子、および面内伝導機構が過剰 PSS からなる絶縁性障壁の厚さに対して強い依存性をもつことを明らかにした。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

①Takeya Unuma, Naruki Yamada, and Hideo Kishida, "Terahertz emission from biased conjugated polymers excited by femtosecond laser pulses," *Applied Physics Express* **9**, 121601-1~121601-4 (2016), 査読有
DOI: 10.7567/APEX.9.121601

②Takeya Unuma, Muneki Yoshikawa, Arai Nakamura, and Hideo Kishida, "Segmentation of conducting domains in PEDOT:PSS films induced by an additive for conductivity

enhancement,” Applied Physics Express **9**,
051601-1~051601-4 (2016), 査読有
DOI: 10.7567/APEX.9.051601

〔学会発表〕(計1件)

①南海舟, 鵜沼毅也, 「テラヘルツ放射分光
における因果律に基づく時間原点決定法の
拡張」, 平成29年度応用物理学会北陸・信越
支部学術講演会, 2017年

〔その他〕

ホームページ等

<https://quantum.nagaokaut.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鵜沼 毅也 (UNUMA, Takeya)

長岡技術科学大学・大学院工学研究科・
准教授

研究者番号：20456693

(2) 研究分担者

なし