

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K21966

研究課題名（和文）有機半導体におけるバリスティック伝導の顕在化と分子的制御

研究課題名（英文）Elicitation and molecular control of ballistic conduction 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） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：有機半導体におけるバリスティック伝導（障害物に妨げられない伝導）を顕在化させるために、フェムト秒光パルス（フェムトは10の<sup>-15</sup>乗）で駆動する測定系をデザインし、またキャリアの効率的生成と適する伝導経路の形成を意図したポリマー系薄膜試料を作製した。高い面内印加電圧下で光パルス励起されたキャリアのバリスティックな加速によるテラヘルツ放射を測定可能にする上で、膜厚と励起スポット径を励起波長の選択に応じて最適化する必要があることが判明した。加えて、透明なポリマー母体材料中で劣化から保護された伝導経路を形成できる可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

軽量・フレキシブル・低コストなど多くの利点を持つ有機薄膜デバイスについて、苦手とされてきた高速動作につながるバリスティック伝導に着目し、当該現象の顕在化と制御に挑戦した。フェムト秒光パルスを用いた観測手法におけるポイントを検証した一方、伝導経路形成の試行錯誤の過程では伸縮性を持つ透明静電防止膜などへ応用可能な試料も得られた。以上のように、本成果には有機半導体に関する複数方面への芽生えとしての意義がある。

研究成果の概要（英文）：To elicit ballistic conduction in organic semiconductors, we designed a measurement system triggered by femtosecond optical pulses and also fabricated polymer-based films intended for the efficient creation of carriers and the formation of suitable conduction paths. It turned out that measurable terahertz emission due to the ballistic acceleration of carriers excited by optical pulses under high in-plane bias voltage needs further optimization of the film thickness and the excitation spot size depending on the choice of excitation wavelength. In addition, we offered the possibility of producing conduction paths protected against degradation in transparent polymeric host materials.

研究分野：半導体物性

キーワード：共役ポリマー テラヘルツ応答 ナノセルロース シリコン コンボジット薄膜

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1)結晶における電気伝導は、印加された電圧の下でキャリア(負電荷を運ぶ電子または正電荷を運ぶ正孔)が電場(電圧を距離で割った量)から力を受けながら運動することによって生じる。その過程でキャリアは結晶性の乱れ(欠陥、不純物、格子振動などの「障害物」)からの抵抗力も同時に受けるため、最終的には印加電圧に依存した定常電流を示すことになる(この電圧と電流の関係は、単純な場合にはオームの法則として知られている)。しかし、もし途中で障害物に運動を妨げられなければ、キャリア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)半導体結晶では、フェムト秒光パルス(フェムトは10の<sup>-15</sup>乗)を照射すると瞬間的にキャリアが生成され、予め強い電場を印加しておけばキャリアがバリスティックに加速される様子を初期に観測することが可能である。実際に、加速度運動を反映したテラヘルツ周波数(テラは10の<sup>12</sup>乗)の電磁波放射を検出することにより、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); Appl. Phys. Lett. **112**, 162107 (2018); Appl. Phys. Express **12**, 041003 (2019)]におけるバリスティック伝導の様子が報告されていた。バリスティック伝導は、固体物理の根本的現象としてだけでなく、デバイスの高速動作や新奇機能を実現するための応用上も重要になってきている。

(3)有機半導体は軽量・フレキシブル・低コストなどの特長を持ち、無機半導体とは相補的なデバイス材料であるが、結晶性の点で劣るため高速動作に課題を抱えている。有機半導体における上記(2)のようなテラヘルツ放射の観測例は、数件のみに限られていた[C. Soci and D. Moses, Synth. Met. **139**, 815 (2003); E. Hendry *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 033202 (2004); O. Ostroverkhova *et al.*, J. Appl. Phys. **98**, 033701 (2005); T. Unuma *et al.*, Appl. Phys. Express **9**, 121601 (2016)]。そのうちの一つは、研究代表者が以前に実施した挑戦的萌芽研究(課題番号:15K13334)であり、異なる主鎖構造を持つ複数の共役ポリマーに共通した電子-正孔対の超高速応答を見出している。しかし、この超高速応答は再生増幅された(パルス当たりのエネルギーが特別に高められた)フェムト秒光パルスの照射によって生じた現象であり、応用には不向きであった。

### 2. 研究の目的

有機半導体のバリスティック伝導について、応用に適した状況で顕在化させるための条件を抽出し、分子レベルの工夫から制御手段を創出することを本研究の目的とした。この目的には、主に以下の二つの挑戦的要素が含まれている。

有機半導体からのテラヘルツ放射の観測例が少ない中で、応用に向けてパルスあたりのエネルギーが低いフェムト秒光パルスをキャリアの生成に用いること。

系全体では整然とした結晶構造を持たない有機薄膜を対象として、共役ポリマーの主鎖構造のように分子に内在する伝導経路に着目し、バリスティック伝導の検出を試みること。

### 3. 研究の方法

#### (1)テラヘルツ放射測定系の構築

フェムト秒レーザー(時間幅:約100 fs,中心波長:約800 nm,繰り返し周波数:約80 MHz)をトリガーとして、波長800または400 nmの光パルス照射で共役ポリマー薄膜試料にキャリアを生成し、バリスティック伝導によるテラヘルツ放射を検出するための測定系をデザインした。高い印加電圧の下でバリスティックに加速されたキャリアは、ピコ秒(ピコは10の<sup>-12</sup>乗)のスケールで素早く変化する電流を共役ポリマー中に生み出し、マクスウェル電磁気学にしたがって特徴的な形状のテラヘルツ電磁波(電流の時間微分に比例する電場を持つ)を外部に放射すると期待される[T. Unuma *et al.*, Appl. Phys. Express **9**, 121601 (2016)]。本研究において特に工夫した点は、以下の通りである。

研究代表者らが直前に開発した手法[T. Unuma and K. Minami, Opt. Express **27**, 5136 (2019)]に基づいてテラヘルツ放射波形の時間原点を決定し、電流の時間変化の様子を分析できるようにしたこと。

試料温度を室温から摂氏-269度まで連続的に下げられる冷凍機付き光学クライオスタットを導入し、格子振動の影響を抑えられるようにしたこと。

電圧アンプを組み込み、薄膜試料面内に1000 V程度までの高電圧を安全に印加できるようにしたこと。

#### (2)共役ポリマー薄膜試料の作製

代表的な共役ポリマーであるポリチオフェン(P3HT)を主な対象とした。研究代表者が以前に実施した挑戦的萌芽研究(課題番号:15K13334)の試料作製方法に沿って、スライドガラス表面に2枚の半平面状Al電極を加工し、その間に設けた幅1 mm程度の帯状ギャップの部分に

P3HT をクロロホルム溶液から成膜した。さらに、有機薄膜太陽電池で採用されている工夫を参考にして、光パルス照射時のキャリア生成を促進するような分子を配合した薄膜試料も用意した。一方、同様の電極パターンを加工したアンドープ GaAs 試料も参照用に作製した。膜厚とギャップ間隔は照射波長の選択に応じて変化させ、実験結果を見ながら調節した。

### (3)透明な母体材料中への伝導経路の形成

共役ポリマーの弱点の一つは、大気中の酸素や水蒸気との反応による劣化である。光パルス照射で劣化が促進されることを避けるために、大気に触れない伝導経路を透明な母体材料中に用意することを検討した。伝導経路の空間的分布を簡便に評価するために、長い時間スケールでの導電性がよく知られている *p* 型ドープの共役ポリマー PEDOT:PSS を母体材料に配合して、様々な配合割合の薄膜試料を作製した。この手法の有効性を確認したのち、PEDOT:PSS の代わりに同種の主鎖構造を持つ未ドープの共役ポリマーを配合すれば、光パルス照射でキャリアを生成してバリスティック伝導させるための試料へと発展させることができる。

## 4. 研究成果

(1)テラヘルツ放射測定系が参照用の GaAs 試料に対して意図通りに機能することを確認した上で、測定系を共役ポリマー薄膜試料に適用した。照射波長 400 nm ではバンド間吸収係数が大きいので、大きなキャリア数を得やすい一方で薄膜表面付近の局所的発熱が大きく、試料の劣化を避けることが難しいという問題点が判明した。下記(2)で述べるように、透明な母体材料で保護した試料においてはこの劣化を抑えられる可能性があり、照射スポット径を大きくする(キャリア数を保ちながら発熱密度を下げる)ことと組み合わせて今後検証する予定である。一方、照射波長 800 nm では吸収係数は小さいので、十分なテラヘルツ放射の強度を得るためには大きい膜厚の中で光パルスをすべて吸収させ、バリスティック伝導に寄与するキャリア数を増やす必要があることが判明した。

(2)透明な母体材料中への伝導経路の形成に関して、以下の知見を得た。

ナノセルロース薄膜(透明な紙)を母体材料とした場合について、PEDOT:PSS を割合 0-50% で配合した薄膜試料を作製した。市販のデバイスから放射されたテラヘルツ電磁波を透過させ、非接触にキャリアの伝導特性を測定したところ、周波数 1.0 THz において 82 S/cm までの伝導度が得られた。さらに、伝導度スペクトルの実部と虚部を拡張ドローデモデルで同時解析することにより、キャリアの密度、空間的局在度、および緩和時間を定量化した。その結果、キャリアは PEDOT:PSS における元々の性質をそのまま引き継いだ状態で母体材料に包まれていることが明らかになった。

また、伸縮性を持つ代表的なシリコンである PDMS 薄膜を母体材料とした場合について、PEDOT:PSS を割合 0-0.74% で配合した薄膜試料を作製した(図1)。上記と同様の測定・解析手法を用いた結果、周波数 1.0 THz において 0.77 S/cm までの伝導度が得られること、およびキャリアは PEDOT:PSS における元々の性質をそのまま引き継いでいることが分かった。

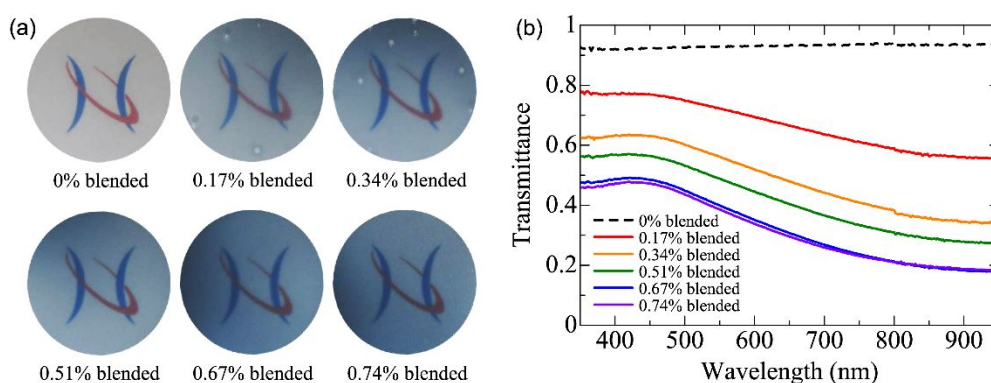


図1 透明で伸縮性を持つ母体材料 PDMS に導電性ポリマー PEDOT:PSS を割合 0-0.74% で配合した薄膜試料の(a)写真と(b)透過率スペクトル [5の雑誌論文 T. Unuma and S. Kotaka, Opt. Mater. Express 12, 751 (2022) より引用]

なお、絶縁体として通常使われる PDMS に導電性を持たせる試みの報告が、研究期間中に異なる観点から急激に増えていた。その状況において、Opt. Mater. Express 誌に掲載された本成果に関する論文では、当該試料のテラヘルツ周波数の伝導特性を伸縮率と共に世界初のタイミングで報告することができた。図1の写真と透過率スペクトル(赤外～紫外域)から分かるように、当該試料は導電性を持ちながら可視光に対する透明性を保っているため、伸縮性を備えた透明静電防止膜などの用途にも応用可能である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 T. Unuma, O. Kobayashi, S. Kotaka, R. Koppolu, M. Toivakka, and J. J. Saarinen	4. 巻 27
2. 論文標題 Terahertz complex conductivity of cellulose nanocrystal based composite films controlled with PEDOT:PSS blending ratio	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 10019 ~ 10027
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10570-020-03464-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 T. Unuma and Y. Ishizaka	4. 巻 61
2. 論文標題 Reversibly controlled infrared transparency of conjugated polymer films incorporated into a compact electrochemical cell structure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Optics	6. 最初と最後の頁 759 ~ 764
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1364/AO.447806	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Unuma and S. Kotaka	4. 巻 12
2. 論文標題 Terahertz complex conductivity of stretchable semitransparent composite films made from polymeric materials PDMS and PEDOT:PSS	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Optical Materials Express	6. 最初と最後の頁 751 ~ 757
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1364/OME.449830	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 小鷹尚也, 小林想, 鷓沼毅也, R. Koppolu, M. Toivakka, J. J. Saarinen
2. 発表標題 導電性ポリマーによって制御されたセルロースナノクリスタル薄膜のテラヘルツ伝導度スペクトル
3. 学会等名 令和2年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小鷹尚也, 小林想, 鷓沼毅也, R. Koppolu, M Toivakka, J. J. Saarinen
2. 発表標題 導電性ポリマーを配合したナノセルロース薄膜のテラヘルツ複素伝導度
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Kotaka, O. Kobayashi, and T. Unuma
2. 発表標題 Fabrication and terahertz non-contact evaluation of transparent elastic organic films provided with conductivity
3. 学会等名 The 6th International Conference on "Science of Technology Innovation" 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	サーリネン ヤルコ  (Saarinen Jarkko J.)		
研究協力者	トイバッカ マルティ  (Toivakka Martti)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

## 8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
フィンランド	University of Eastern Finland	Abo Akademi University		