

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20740174

研究課題名(和文) テラヘルツ分光による半導体共役系ポリマーのキャリアダイナミクスの解明

研究課題名(英文) Terahertz spectroscopic elucidation of the carrier dynamics in semiconducting conjugated polymers

研究代表者

鶴沼 毅也 (UNUMA TAKEYA)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：20456693

研究成果の概要(和文)：共役系ポリマーについて、光学・電気的特性を司る電荷の運び手(キャリア)の性質を解明するために、光と電波の中間に位置するテラヘルツ電磁波を用いて複素伝導度スペクトルを測定した。代表的ポリマーであるポリチオフェンに化学的手法でキャリアを生成すると、キャリアは直流で高い電気伝導性をもつ一方、テラヘルツ周波数で金属的特徴とは異なるスペクトル形状を示した。これは、キャリアが空間的にある程度局在していることを意味する。局在性は、キャリア密度の上昇と共に弱くなることが分かった。

研究成果の概要(英文)：To clarify the optoelectronic nature of charge carriers in conjugated polymers, we measured their complex conductivity spectra using terahertz electromagnetic waves, which are ranked between light and radio waves. Carriers created chemically in a typical conjugated polymer, polythiophene, exhibited a rather high dc conductivity but a different spectral shape from the metallic feature in the terahertz frequency range. This means that carriers are, to a certain extent, spatially localized. We found that carriers in polythiophenes become less localized with increasing carrier density.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：光物性物理学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：テラヘルツ, 有機半導体

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 共役系ポリマーは、単結合と二重結合が交互に並んだ一次元状の炭素原子鎖を特徴とする半導体であり、その物性制御は、1970年代の白川博士らによるポリアセチレンの薄膜作製・化学ドーピングの成功と高い導電性の発見に端を発している(2000年ノーベル化学賞)。半導体材料としての軽量・安価・易加工性などの利点に加えて、その分子構造に大きな自由度があることから、ポリアセチレン以外にも構造を工夫した多様な共役系ポリマーが設計・作製されてきた。発光ダイ

オード、太陽電池、電界効果トランジスタ等への応用を視野に入れ、共役系ポリマーの光エレクトロニクス機能は盛んに研究されている。ところが、光学・電気的特性を司るキャリアの性質は、本研究開始前にはよく理解されていない状況にあった。

(2) 上記のようなキャリアの性質を調べるためには、光と電波の間の光子エネルギー領域における光学伝導度スペクトルを測定することが有効であり、テラヘルツ電磁波の利用が適している。近年、安定に動作するモード同期チタンサファイアレーザーが普及した

ことにより、フェムト秒パルスを用いたテラヘルツ電磁波の発生・検出（テラヘルツ時間領域分光法）が容易に行えるようになった。さらに、通常の分光法では光強度（光電場の2乗）の計測を基礎にしているのに対して、この方法ではテラヘルツ光電場そのものの時間波形を測定するので、試料の複素伝導度スペクトルをクラマース・クローニッヒ変換なしで直接的に決定することができる。

(3)テラヘルツ時間領域分光法が共役系ポリマーに対して適用可能であることは、少数の実演的報告で示されていた。しかし、共役系ポリマーにおけるキャリア密度等のパラメーターを系統的に変化させることによって、テラヘルツ領域のキャリアダイナミクスを詳しく報告した例は、研究代表者の知る限り存在していなかった。

## 2. 研究の目的

本研究では、テラヘルツ時間領域分光法を用い、共役系ポリマーにおける光学・電気的特性を司るキャリアの性質を解明することを目的とした。この分光法の長所を活かし、ドーピング濃度を系統的に変化させながら、複素伝導度スペクトルの実験データを得ることができる。伝導度の実部と虚部を同時に説明することのできる物理モデルは複数の候補の中でも限られていると考えられ、そのモデルを特定することを目指した。さらに、テラヘルツ時間領域分光法と相補的な情報を与える分光的・電気的・顕微的手法を組み合わせることにより、キャリアダイナミクスの広いエネルギー範囲に亘る全体像を理解すること、および微視的描像に到達することを計画した。

## 3. 研究の方法

(1)共役系ポリマーの薄膜作製と化学ドーピング

①代表的な共役系ポリマーとして、ポリチオフェンを研究対象に選んだ。その中で、特に光エレクトロニクスデバイス応用に用いられることの多い poly(3-hexylthiophene) (P3HT) と poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) を用いて、薄膜試料の作製を行った。P3HT は立体規則性の高い regioregular とその低い regiorandom の2種類に分けられ、regiorandom のほうが欠陥を多く含む。また、P3HT と PEDOT は、伝導経路であるポリチオフェン主鎖を共通にもつ一方で、異なる側鎖構造を有する。

②薄膜試料を作製する際には、次のような点に注意した。試料のテラヘルツ光透過を測定

する場合、膜厚が厚すぎると全吸収量の増大によって透過光振幅が検出の難しいレベルまで減衰してしまい、一方で、膜厚が薄すぎると有意な位相シフトが現れなくなってしまう。従って、適度な振幅減衰と位相シフトが得られるように、ドーピング濃度に応じて膜厚を調節する必要がある。さらに、基板上に成膜した試料をテラヘルツ光透過の測定にそのまま用いると、基板の影響で、試料における振幅減衰と位相シフトの算出誤差が大きくなってしまう。従って、薄膜を基板からリフトオフし、窓穴の開いているホルダーに取り付けられるようにする必要がある。

③P3HT については、クロロホルムを溶媒として溶液（濃度：約 1%）を作り、テフロン基板上に溶液を垂らして乾燥させることによって厚さ 20  $\mu\text{m}$  程度に成膜した。薄膜は、テフロン基板から比較的容易にリフトオフすることができた。その薄膜を  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  のアセトニトリル溶液（濃度：約 0.05 mol/l）に浸すことにより、*p* 型にドーピングされた試料とした。キャリア密度を制御するために、浸す時間を系統的に変化させた。

④PEDOT については、ドーパントである poly(styrenesulfonate) (PSS) が既に混合された状態で溶液が市販されている。③と同様に、溶液をテフロン基板上に垂らして乾燥させ、成膜された厚さ 10  $\mu\text{m}$  程度の試料を基板からリフトオフした。PSS 濃度の異なった2種類の溶液から、*p* 型にドーピングされた薄膜試料をそれぞれ作製した。

(2)テラヘルツ時間領域分光法の測定系構築および測定実施

①モード同期チタンサファイアレーザーのフェムト秒パルス（中心波長：800 nm，時間幅：約 85 fs）を用いてテラヘルツ光源およびセンサーを駆動し、薄膜試料のテラヘルツ光透過波形を測定するためのシステムを構築した。(111) InAs 結晶を光源、(110) ZnTe 結晶をセンサーとした。(1)のような試料を対象にする場合、小さな位相シフトを正確に測定するために、実験室の温度揺らぎによる光路変化をできる限り抑える必要がある。そこで、コンパクトな光学系を設計して、レーザーの射出口直後に配置するよう工夫した。

②試料を置いてある場合と置いてない場合のテラヘルツ光透過波形を測定し、0.5~2.2 THz の周波数範囲で試料の複素伝導度スペクトルを求めた。測定は、空気中の水蒸気等による吸収を避けるために、窒素ガス雰囲気の中で行った。伝導度スペクトルの算出においては、試料内部の多重反射による影響も考慮した。

(3) 多角的評価 (赤外吸収測定, 直流伝導度測定, ナノプローブ顕微鏡観察)

テラヘルツ領域の複素伝導度スペクトルが高周波側や低周波側のデータとどのようにつながっているかを理解するために, 赤外領域の吸収スペクトルと直流の電気伝導度も測定し, 幅広い周波数範囲をカバーした。また, 光学・電気的特性を微視的構造と対応させて理解するために, ナノプローブ顕微鏡を用いて高真空中で PEDOT 薄膜の表面観察を行った。

(4) 現象論的モデルによる解析および微視的描像の考察

テラヘルツ領域の複素伝導度スペクトルを説明するために, ドルーデモデルの拡張版である複数の現象論的モデルを検討した。その中で, 実験結果とよい一致を示したドルーデ・スミスモデルを採用して, 詳細な解析を行った。この物理モデルのパラメーターとなっているキャリア密度, 局在度, および散乱時間についての情報を実験結果から抽出し, その情報を基にキャリア伝導の微視的描像を考察した。

#### 4. 研究成果

(1) ポリチオフェンにおけるキャリアのテラヘルツ応答と部分局在性の解明

① テラヘルツ光透過波形のドーピング濃度依存性

Regioregular P3HT の薄膜試料(厚さ 22  $\mu\text{m}$ ) のテラヘルツ光透過波形を図 1 に示す。黒線は試料を置かなかった場合の参照波形であり, カラー線は同一の薄膜でドーピング時間を 0 から 360 秒まで変化させた各試料状態における波形である。ドーピング時間によって, 振幅減衰と位相シフトが系統的に変化しており, これは消衰係数と屈折率の両方が増加していることを示している。

② テラヘルツ領域の複素伝導度スペクトルとキャリアの部分局在性

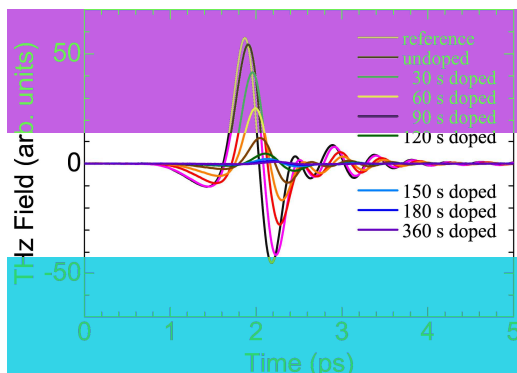


図 1: 化学ドーピングされたポリチオフェンのテラヘルツ光透過波形

図 1 のデータから, 各ドーピング時間における複素伝導度スペクトルを求めることができる。30, 120, 360 秒における結果を図 2 に丸印で示す。伝導度の実部  $\sigma_1$ , 虚部  $\sigma_2$  共にドーピング時間が長いほど大きな絶対値をもつ。実部  $\sigma_1$  は, 周波数の減少に従って緩やかに減少し, 周波数 0 に向かって有限の値に近づくようなスペクトル形状を示している。これは, ドルーデモデル (実部  $\sigma_1$  は周波数 0 で最大値をとる) や調和振動子モデル (実部  $\sigma_1$  は周波数 0 で完全に 0 に落ちる) のスペクトル形状とは大きく異なっており, キャリアが空間的に「ある程度局在している」(部分局在性をもつ) ことを示している。

さらに, テラヘルツ領域と赤外領域の吸収スペクトルをつなげ, 広いエネルギー範囲に亘る振る舞いを一貫して理解できるようにした。高抵抗 Si 基板の上に成膜された P3HT (厚さ 0.33  $\mu\text{m}$ ) の飽和ドーピング濃度状態を試料として, 測定した結果を図 3 に示す。中赤外領域では, 赤外活性振動モード (IRAV)

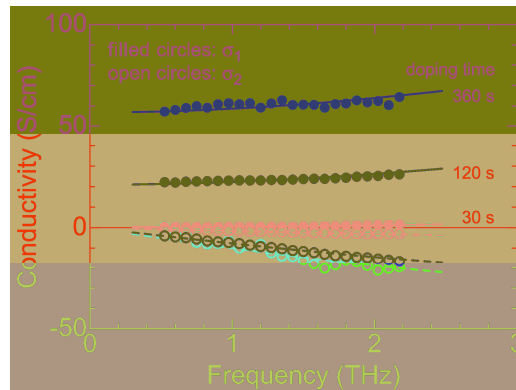


図 2: テラヘルツ領域の複素伝導度スペクトル

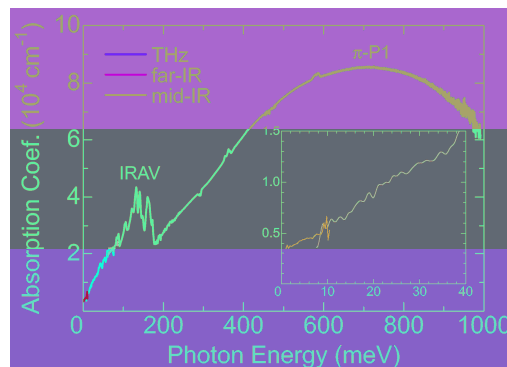


図 3: テラヘルツ領域と遠・中赤外領域の吸収スペクトル

による複数の鋭い吸収ピークと,  $\pi$ バンドから最低ポーラロン (P1) バンドへの電子励起によるブロードな吸収ピークが現れており, すでによく知られている事実と一致する。遠赤外領域では, 吸収係数は光子エネルギーの減少に従って単調に減少し,  $\pi$ -P1 吸収による影響は 35 meV 程度までで消えている。図 3

挿入図のように、テラヘルツ領域と赤外領域のデータはスムーズにつながる。テラヘルツ領域の吸収は、ドーパされたキャリアの P1 バンド内における電荷輸送を反映していると考えられる。

### ③ キャリアの伝導を記述する物理モデルとキャリアの局在度・散乱時間

キャリアの部分局在性を記述できるように改良された複数の拡張ドルーデモデルのうち、得られた実験結果を最もよく説明するのはドルーデ・スミスモデルと特定された。このモデルによる複素伝導度スペクトルのフィッティング曲線を図 2 に示す。実部  $\sigma_1$  と虚部  $\sigma_2$  の両方が同時によく再現されているということが、極めて重要である。さらに、ドーピング時間が 360 秒のとき、フィッティング曲線の周波数 0 における外挿値  $\sigma_1 = 57$  S/cm は、四探針法による直流伝導度の測定値 58 S/cm とよく一致した。このように、ドルーデ・スミスモデルは、直流からテラヘルツ周波数までの電荷輸送を正確に記述する。

上記の結果は、regioregular P3HT についてのみでなく、regiorandom P3HT と PEDOT についても同様に得られ、ポリチオフェン一般に当てはまると考えられる。ここで、フィッティングのパラメーターは、キャリア密度  $N$ 、局在度  $C$ 、および散乱時間  $\tau$  である。局在度  $C$  は -1 から 0 までの値をとり、 $C = -1$  は完全な局在キャリアを、 $C = 0$  はドルーデ的な自由キャリアを表す。得られたパラメーター値を  $C-N$  の関係として図 4(a) に、 $\tau-N$  の関係として図 4(b) に示す。キャリア密度  $N$  の上昇に対し、局在度  $C$  は -0.98 から -0.72 まで単調に変化していることが図 4(a) から分かり、散乱時間  $\tau$  は 10-15 fs のほぼ一定値をとっていることが図 4(b) から分かる。共役系ポリマーにおけるキャリア局在性の変化の様子が明らかにされたのは世界で初めてであり、本研究の最も重要な知見である。

### ④ キャリアの性質の微視的解釈

ドルーデ・スミスモデルは、金属ナノ粒子や光励起された半導体ナノ粒子についての複合系に最近用いられ、成功を収めている。

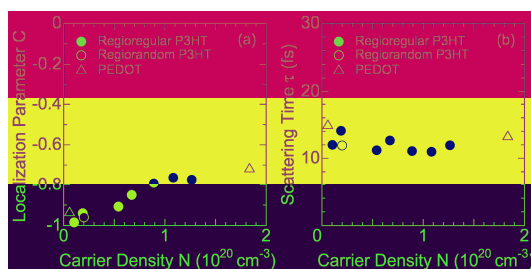


図 4：ドーパされたキャリア密度  $N$  と局在度  $C$ 、散乱時間  $\tau$  の関係 ( $C = -1$  は完全な局在キャリア、 $C = 0$  はドルーデ的な自由キャリアを表す)

それらの報告は、複合系における伝導領域の占有率の増加が局在度  $C$  の低下 (0 の方向への変化) に対応することを示している。本研究の場合、各ポリチオフェン鎖に亘って分布したドーパントの近傍に、伝導領域が現れる。ドーピング濃度が上昇するにつれてその伝導領域の占有率は増加し、いくつかの伝導領域は合体するようになるであろう。即ち、各ポリチオフェン鎖におけるキャリア局在性は弱くなる。このような過程の結果、ドーパされたキャリア密度  $N$  の上昇に従って、局在度  $C$  の低下が観測されたと考えられる。

また、散乱時間  $\tau$  を制限している散乱体を図 4(b) の結果から特定することができる。まず、 $\tau$  の値はキャリア密度  $N$  にほとんど依らないため、キャリア間相互作用やイオン化不純物 (ドーパント) ではない、ポリチオフェン鎖に内因的な散乱体 (フォノンや欠陥) が散乱過程において主要であると考えられる。次に、regioregular P3HT, regiorandom P3HT, PEDOT の間で  $\tau$  の値にほとんど差が見られないことに注目すると、欠陥は主要な散乱体ではなく、側鎖も散乱過程には関係ないことが分かる。これらのことから、 $\tau$  を支配しているのはポリチオフェンの主鎖におけるフォノンであると推測される。

### (2) ドーピングの不均一性とキャリアの部分局在性に関する空間的スケールの特定

Si 基板上に成膜された PEDOT をケルビンプローブ顕微鏡で観察した結果、表面電位の値は数十 nm の面内スケールで有意な大きさの揺らぎを示した。これは、得られた空間的スケールで、仕事関数の異なったドメインが存在することを意味している。従って、ドーピングの不均一性 (PEDOT-rich ドメインと PSS-rich ドメインの混在) と、それに応じたキャリアの局在性を反映していると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Takeya Unuma, Kenji Fujii, Hideo Kishida, and Arai Nakamura, "Terahertz complex conductivities of carriers with partial localization in doped polythiophenes," *Applied Physics Letters* **97**, 033308-1 ~ 033308-3 (2010), 査読有

[学会発表] (計 3 件)

- ① Takeya Unuma, Kenji Fujii, Hideo Kishida, and Arai Nakamura, "Complex conductivity spectra of doped polythiophenes in the THz region", *International Conference on Science*

and Technology of Synthetic Metals 2010,  
国立京都国際会館 (2010年7月6日)

- ② 藤井健司, 鵜沼毅也, 岸田英夫, 中村新男, 「導電性ポリチオフェンのテラヘルツ複素伝導度スペクトル II」, 日本物理学会第65回年次大会, 岡山大学津島キャンパス (2010年3月22日)
- ③ 藤井健司, 鵜沼毅也, 岸田英夫, 中村新男, 「導電性ポリチオフェンのテラヘルツ複素伝導度スペクトル」, 日本物理学会2009年秋季大会, 熊本大学黒髪キャンパス (2009年9月27日)

[その他]

研究代表者のホームページ (下記 URL) において, 本研究成果やその後の進展を平易に紹介していく予定である。

<http://www-nano.nuap.nagoya-u.ac.jp/member/unuma/unuma.htm>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鵜沼 毅也 (UNUMA TAKEYA)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 20456693

### (2) 研究分担者 なし

### (3) 連携研究者 なし