

電荷変調反射分光による

ルブレン単結晶トランジスタのキャリアの電子状態観測

(京都大院・理¹、阪大産研²) ○宮田潔志¹・石野雄太¹・渡邊一也¹・三輪一元²・植村隆文²・竹谷純一²・松本吉泰¹

【序】 近年、次世代の半導体材料として、有機半導体が注目を集めている。有機半導体を用いたデバイスの一つとして、有機電界効果トランジスタ (Organic Field-Effect Transistor : OFET) がある。とりわけ、近年ルブレン単結晶を用いた OFET が最高水準の移動度を示すことで注目されている[1]。また、従来有機半導体はキャリアが格子と結合した準粒子であるポーラロンがホッピングを繰り返すことで電荷が輸送されると考えられてきたが、ルブレン単結晶においてはバンド伝導が起こるといった報告もあり、その微視的な伝導機構は議論の渦中にあり[2]、微視的なレベルでの理解は不十分である。これを明らかにするためには、有機半導体とゲート電極の間に設けられた絶縁体との界面に注入されるキャリアの電子状態を捉えることが極めて重要である。このような埋没界面にあるキャリアの電子状態を観測するためには、非破壊、非接触である分光学的な手法の適用が必要であり、OFET におけるキャリアの電子スペクトルを観測する方法としては、電荷変調分光 (Charge Modulation Spectroscopy : CMS) がよく知られている[3]。従来は、データ解析の平易さから透過光検出の CMS による研究が行われてきたが、不透明な基板を持つ試料については実験ができないという、試料選択の不自由さが問題であった。特に実用を睨んだデバイスは不透明な基板を持つ場合が多く、この試料選択の制限は深刻な問題である。

そこで、本研究では、不透明な基板を持つ OFET 試料にも適用可能な反射光検出の CMS によってキャリアの電子状態の観測を行う手法を検討し、ルブレン単結晶 FET について適用した。

【実験】 OFET 試料として、有機半導体としてルブレン単結晶を用い、貼り合わせ法により作製されたボトムコンタクト型の OFET を用いた。ゲート電極は n 型シリコンを用いており、絶縁層は SiO₂ を用いた。また、キャリアの注入効率を上げるために、絶縁層の上にドデシルテトラエトキシシラン分子の自己集積単分子膜による処理を施してある。図 1 に反射 CMS 実験の模式図を示す。ハロゲンランプによる白色光を光源とし、これを偏光させて試料のチャネル領域に入射角 30 度で照射した。なお、偏光は s 偏光とした。この鏡面反射光のスペクトルを CCD 検出器付き分光器で測定し、これをゲート電圧 (V_g) の関数として観測し、 $V_g = 0$ のときのスペクトルを参照とした差スペクトルを得た。

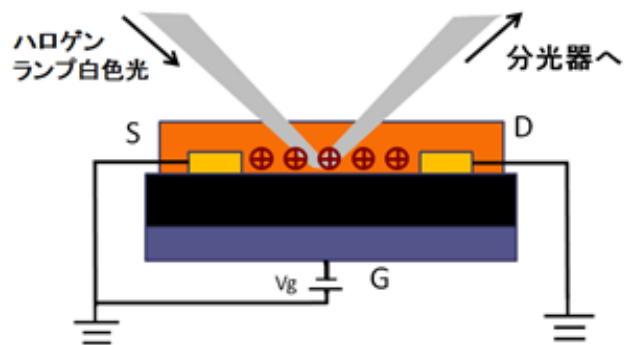


図 1 反射 CMS 実験の模式図

【解析方法】 観測された電荷変調反射スペクトルからキャリアの真の電子吸収スペクトルを得るためには、干渉によるスペクトルの擾乱を除く必要がある。本研究では、OFET の構造を多層膜とみなし、電磁場の境界条件から導かれる特性マトリックスを用いた計算を適用した[4]。各層の厚みと屈折率から求められる多層膜の特性マトリックス、 $[M] = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix}$ により、反射率 R は次のように表せる。

$$R = \left| \frac{Y_0(m_{11} + Y_{l+1}m_{12}) - (m_{21} + Y_{l+1}m_{22})}{Y_0(m_{11} + Y_{l+1}m_{12}) + (m_{21} + Y_{l+1}m_{22})} \right|^2$$

なお、 Y_0, Y_{l+1} はそれぞれ大気、基板の光学アドミッタンスである。

電荷変調スペクトルを解析するために、キャリア注入をルブレン単結晶／絶縁層界面における電荷蓄積層の挿入とみなし、多層膜モデルによる計算を適用した。また、電荷蓄積層の屈折率の虚部のスペクトル形状は単一のローレンツ型関数と仮定して干渉のシミュレーションを行い、実験結果のフィッティングを行った。

【結果と考察】 図 2 に、ドレイン電圧は印加せず、ゲート電圧を -50 V 印加したときの反射 CMS の実験と解析の結果を示す。今回観測した領域については、ルブレン本来の吸収が全くない領域も含めて、全域で電荷変調による反射率変化が観測された。一方、ゲート電圧を正に印加した場合はこのような反射率変化は観測されなかった。ルブレン単結晶は p 型半導体であり、負のゲート電圧を印加することによりキャリアである正孔が注入されるため、 $V_g < 0\text{ V}$ で観測された反射率変化はキャリアの光吸収に基づくものと結論される。

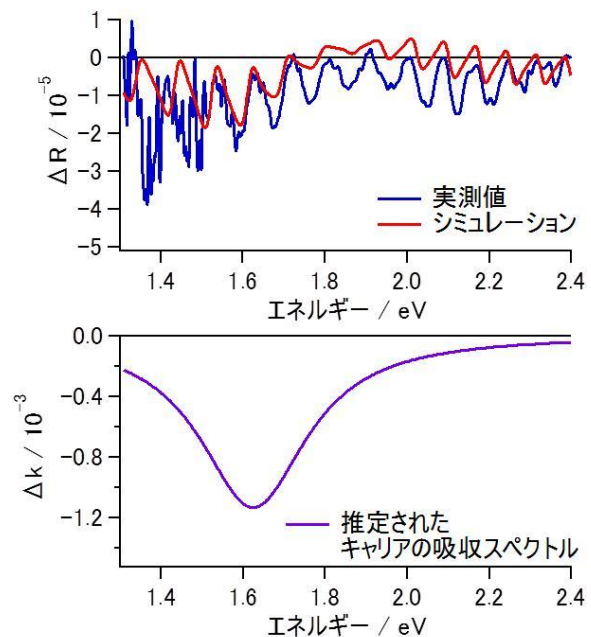


図 2 CMS 実験と解析の結果

また、ルブレン分子の対称性と電子遷移の選択律から、このピークはルブレン分子の HOMO-1 に由来するバンドから HOMO に由来するバンドへの遷移であることが示唆される。

【参考文献】

- [1] J. Takeya, et al., *Appl. Phys. Lett.* 90, 102120 (2007).
- [2] Z. Q. Li, et al., *Phys. Rev. Lett.* 99, 016403 (2007).
- [3] T. Sakanoue, and H. Sirringhaus, *Nature Mater.* 9 (2010) 736.
- [4] E. Hecht, *OPTICS, 4th ed.* Addison San Francisco (2002).