

# 論文内容の要旨

## 論文題目 有機半導体における超高速光学応答と 光キャリアダイナミクスに関する研究

氏名 田尾 祥一

### 背景

#### 【有機半導体における励起子・光キャリアの生成緩和過程】

近年、新たなエレクトロニクス材料としての有機半導体の研究が活発に行われている。有機半導体を用いたデバイスは、有機 EL や有機 FET (Organic FET: OFET) など電子デバイスのみならず、光デバイスにも広がりを見せている。OFET では、一般にキャリアの移動度が Si や化合物半導体と比較して非常に小さく、 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度である。しかし、OFET 中のキャリア移動度は薄膜試料の結晶粒界、結晶中の格子欠陥、不純物、また電極や絶縁膜との界面といった様々な要因によって抑制され、有機半導体の本質的な伝導特性を反映していない。そのため、本質的な伝導特性を調べるために、高純度単結晶を用いた OFET の研究も盛んに行われている。

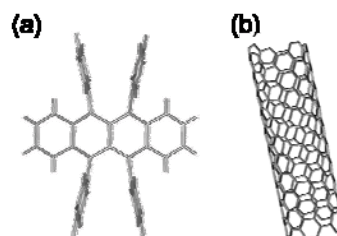


Fig. 1 (a)rubrene、(b)SWNT  
の分子構造

その中で特に注目を集めている物質が、芳香族炭化水素の一種であるルブレンである。高純度単結晶および高移動度といった特徴から、ルブレンは有機半導体の本質的な特性を探るためには最適な材料であると言える。2003 年には単結晶 FET 構造を用いた新たな発光素子も開発されており、電子・光機能材料としての重要性が増している。

本研究では、光励起による励起子や光キャリアの生成過程、また、伝導機構を理解するためには、高い時間分解能でのダイナミクスの測定が有効であると考え、サブピコ秒での吸収変化ダイナミクスとピコ秒での発光ダイナミクスの詳細な測定を行った。

#### 【単層カーボンナノチューブにおけるコヒーレント非線形光学応答】

単層カーボンナノチューブ(SWNT)をはじめとする一次元電子系では、バンド端への状態密度の集中や励起子準位への振動子強度の集中、励起子結合エネルギーの増大により、非線形光学応答が増大することが知られている。これまでに多くの研究により、光励起により励起子吸収の吸収飽和(光励起に関係する終状態の占有数の増加による吸収強度の減少)が起り、バンドルチューブではチューブ間の電荷・エネルギー移動によって  $1 \text{ ps}$  程度で回復するのに対し、孤立チューブでは  $10 \text{ ps}$  以上の緩和時間を有することが知られている。このように吸収飽和による吸収変調は、励起子の緩和時間によって応答時間が決定される。一方、2005 年に励起子の寿命に律速されない非線形光学応答が観測され、励起子系と光子系の相互作用によって励起子準位が瞬間的にシフトする現象(光 Stark シフト)として理解できることが指摘された。このような応答は、分極の位相が保たれている間のみ観測され、コヒーレント非線形光学応答と呼ばれている。しかしながら、これまでの光 Stark シフトの研究はバンドルチューブで行われており、その解釈の妥当性

は必ずしも明確でない。また、励起子-光子相互作用以外の機構でのコヒーレント非線形光学応答の可能性も考えられる。

以上を踏まえ、本研究では、光 Stark シフトをはじめとした励起子寿命に依存しない非線形光学応答に注目し、SWNT を用いて一次元電子系に特徴的な非線形光学応答を観測するとともに、その機構を解明することを目的とした。そのためにカイラリティ分布が小さく、吸収の不均一幅の小さい試料を産業総合技術研究所ナノテクノロジー研究部門の片浦グループに作製していただいた。試料は、CoMoCAT 法で作製した SWNT を超音波処理で凝集をほどこいたものを、界面活性剤(sodium deoxycholate)でミセル化し gelatin 中に分散させたもので、おおよそ一本一本のチューブが孤立してマトリックス中でランダムに配向している。

## 実験方法

時間分解吸収スペクトルは、130 fs パルスレーザーを用いた pump-probe 分光法によって測定した。Pump、probe 光の波長は Optical Parametric Amplifier を用いて 10  $\mu\text{m}$ -300 nm の範囲で連続的に波長変換が可能である。時間分解発光は、ストリークカメラを用いて測定した。ストリークカメラは、試料からの発光を波長と時間の二軸に分解して測定可能で、時間分解能は 30 ps 程度である。

## 結果と考察

### 【有機半導体における励起子・光キャリアの生成緩和過程】

試料には、主に大阪大学竹谷グループによって Physical Vapor Transport (PVT) 法で作製された高純度のルブレングラファイト単結晶を用いた。また、大阪大学森研究室で作製された液相成長単結晶(溶媒: *p*-xylene)を比較のために用いた。

Fig. 2 にルブレングラファイト結晶の吸収端付近で励起した際の、遠赤外-可視域での過渡吸収スペクトルの時間発展を示す。0.4 eV に現れる鋭いピーク (PA1) は、励起子準位からの誘導吸収である。また、100 ps 後に現れる 1.5 eV 付近の吸収構造 (PA2) は、ルブレングラファイトのアニオンとカチオンの吸収スペクトルと一致している。中赤外域のスペクトルに注目すると、Fig. 3(a,b) に示すように、励起直後の励起子吸収 (PA1) から新たな吸収構造 (PA3) が数百 ps 以降に観測される。PA3 はポーラロン形成に伴う mid-gap 吸収であると考えられる。PA1 の減少と、PA2 及び PA3 の増加のダイナミクスが一致しており、光励起によって生成した励起子が解離し、ポーラロンのような光キャリアが生成したことを示している。

Fig. 2 の結果は、ルブレングラファイトにおいては励起子吸収より低いエネルギーで励起した際にも励起子から光キャリアが生じることを示している。光学ギャップより十分高エネルギーで励起すると、中赤外領域で緩和時定数 1 ps 以下の高速緩和成分が観測される。Fig. 4(a, b) に probe 光 0.12 eV と PA1 のダイナミクスの励起エネルギー依存性を示した。低エネルギーの 2.23 eV 励起では、二つのダイナミクスはほぼ一致しており、0.12 eV では PA1 ピークの裾を観測している。一方、高エネルギーの 3.16 eV 励起では、0 ps 付近に鋭い吸収変化が観測される。この高速応答のスペクトルは低エネルギーに向かって増大しており、伝導的なキャリアの生成を示しており、光励起による電子・正孔の直接生成及びエネルギー緩和による励起子形成の過程を観測している。Fig. 4(c) に、PA2 と高速応答の大きさを励起エネルギーに対してプロットした。PA2 は励起エネルギーに依存しないが、高速応答は約 2.7 eV から立ち上がる依存性を示している。この依存性の違いは、光キ

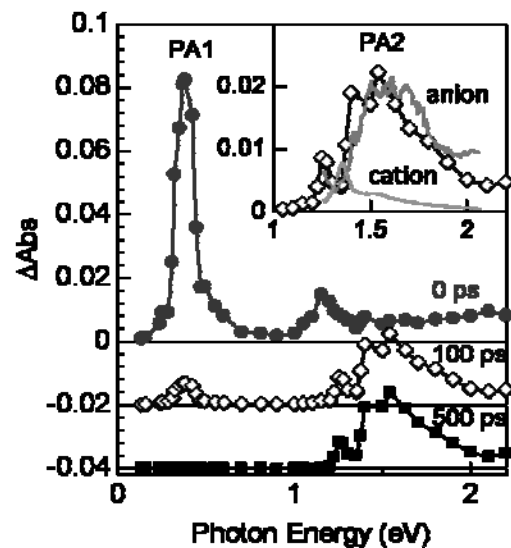


Fig. 2 吸収端付近を励起した際の過渡吸収スペクトル。(inset) 100 ps 後のスペクトルと、ルブレングラファイトアニオンとカチオンの吸収スペクトル。

キャリアを直接生成するには、励起子結合エネルギーを上回る余剰光子エネルギーが必要なものに対して、励起子解離による光キャリア生成には励起子を生成のエネルギー、つまり、光学ギャップ以上の光子エネルギーで十分であることを示している。高速応答が現れる 2.7 eV と励起子準位 2.32 eV の差の約 0.4 eV がおよそ励起子結合エネルギーに相当し、理論的に予想されている 0.5 eV と同程度の値となっている。一方、20 ps レーザーを照射したときの光電流量は PA2 と同様に励起エネルギーに対して変化しない特徴が報告されており、光電流には、励起子が解離して生成される光キャリアが寄与していることがわかる。

不純物の存在による励起子解離ダイナミクス (PA1) の変化を調べるために、真空アニール前後や成長条件の異なる試料でダイナミクスを測定した。PVT 法で作製した試料と液相成長試料での発光スペクトル形状には顕著な差異が観測され、二つの試料での不純物の種類や密度が大きく異なることを示している。このような不純物環境の差異は、励起子解離過程に大きな影響を与えることが予想されるが、PA1 のダイナミクスは試料に依らないことが分かった。この結果は、励起子解離が酸素由来の不純物サイトで起こるという従来の考えと矛盾するもので、ルブレンに内在する励起子解離過程の存在を示唆するものである。

ルブレンに固有の現象を理解する上で重要なのが、フェニル側基の存在である。低温での PA1 のダイナミクスの初期過程に周期 0.43 ps ( $78 \text{ cm}^{-1}$ ) の cos 型の振動が観測された。この低波数の振動はテトラセン骨格ではなく、フェニル基の振動に由来する。一方で、PA1 の長時間領域でのダイナミクスは、低温では室温と比較して緩和時間が増大しており、励起子解離確率が減少していることを示している。緩和時間は熱活性型の温度変化を示し、活性化エネルギーは 38 meV と見積もられた。これらの結果は、励起子の安定化にフェニル基の歪みが大きく寄与していることを示している。

#### 【単層カーボンナノチューブにおけるコヒーレント非線形光学応答】

孤立度が高く、カイラリティ分布の小さい SWNT を用いて、光学ギャップ以下のエネルギーで光励起した際に現れるコヒーレント非線形光学応答を測定した。励起エネルギー 1.14 eV における (6, 5) のカイラルチューブの吸収スペクトル変化ダイナミクス ( $\Delta\text{Abs}$ ) を Fig. 5(a-c) に示す。0 ps 付近に鋭いスパイク応答が現れていることがわかる。本研究では、吸収飽和とは異なる起源をもつこれらのスパイク応答に注目した。スパイク応答の大きさ ( $\delta\text{Abs}$ ) の時間発展を Fig. 5(d) に示した。スペクトル形状は、-0.1 ps では吸収スペクトルの一次微分、0.1 ps では二次微分と一致している。励起後 0 ps でのスペクトル形状は吸収スペクトルの一次微分と二次微分形状の足し合わせでよく再現される。これら結果は、コヒーレント光学応答が二つの応答の重ね合わせであるこ

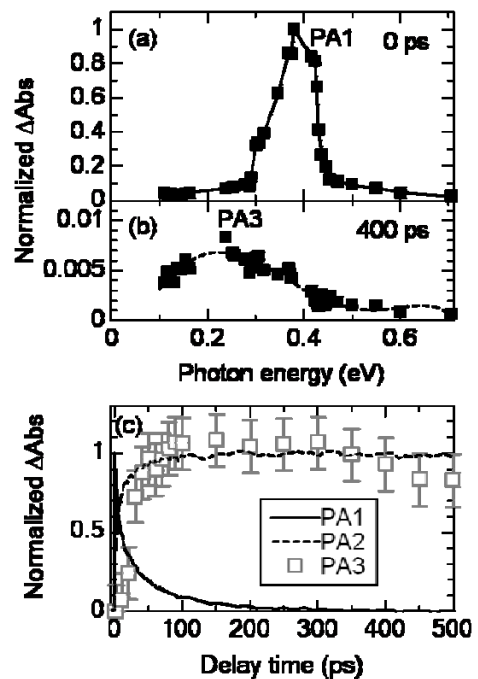


Fig. 3 (a,b) 中赤外領域の 0 ps と 400 ps でのスペクトル。(c) 各吸収構造の時間発展。

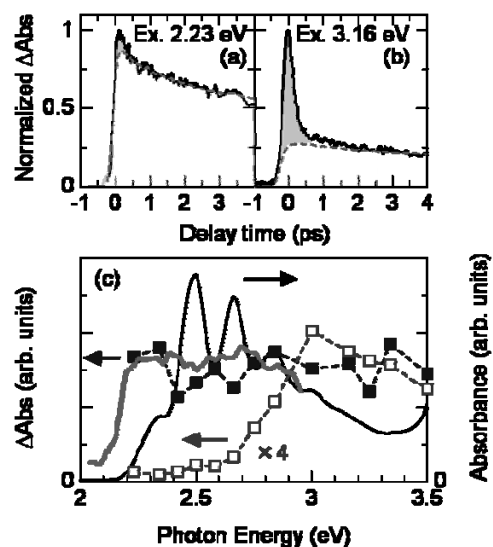


Fig. 4(a-b) 各励起エネルギーにおける 0.12 eV (実線) と PA1 (破線) のダイナミクスの比較。(c) 0.12 eV での高速応答と PA2 の大きさの励起エネルギー依存性。灰実線は光電流スペクトル。

とを示している。一次微分形状は励起子準位のブルーシフト、二次微分形状は励起子準位のブロードニングに由来する。ブルーシフトは、半導体量子井戸やバンドル SWNT で過去に観測されている光 Stark シフトによるものと考えられるが、吸収ブロードニングによるスペクトル変調は過去に報告例がない。吸収スペクトルの線幅は主に位相緩和時間で決まっており、SWNT では高強度励起下では励起子間散乱による位相緩和時間の減少に伴う線幅の増加が報告されている。本研究で観測された吸収ブロードニングを伴うコヒーレント非線形光学応答も同様に励起子間散乱の効果によるものであると考えられる。SWNT における電子の一次元閉じ込め効果と大きな励起子結合エネルギーが、励起子間散乱確率の増大の原因である。スペクトルの不均一幅の小さい試料を用いることで、チューブ間相互作用を排除した SWNT に本質的な非線形光学応答の存在とその機構が明らかになった。

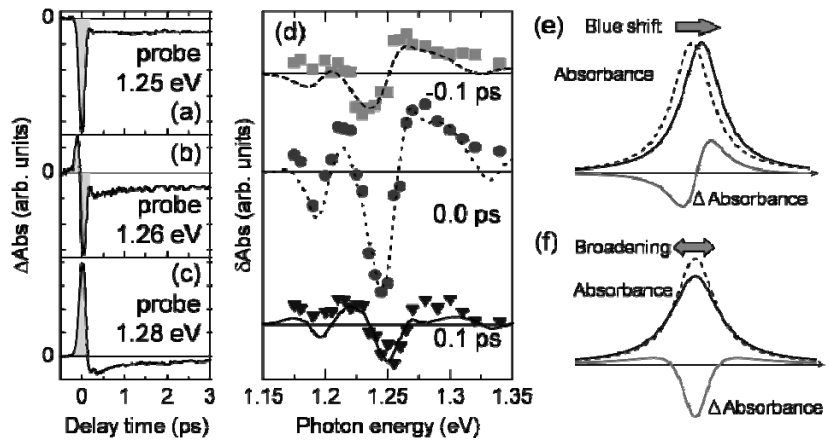


Fig. 5 (a-c) 1.14 eV 励起による吸収変化ダイナミクス。(d) コヒーレント応答スペクトルの時間発展。破線は吸収スペクトルの一次微分、実線は二次微分形状。点線は一次微分と二次微分の足し合わせでデータを再現した。(e-f) スペクトル変調による吸収変化。