

Title	Effects of external environment on transport in organic two-dimensional $\pi$ -electron systems
Author(s)	岡田, 悠悟
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/59459">https://hdl.handle.net/11094/59459</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【33】

氏名	岡田悠悟
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第25195号
学位授与年月日	平成24年3月22日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Effects of external environment on transport in organic two-dimensional $\pi$ -electron systems (外部環境制御による有機二次元 $\pi$ 電子系の輸送特性研究)
論文審査委員	(主査) 教授 中澤 康浩 (副査) 教授 宗像 利明 教授 岡田美智雄

#### 論文内容の要旨

有機半導体は中性の $\pi$ 共役分子が分子間力によって緩やかに結合した物質であり、電界効果による静電的なキャリア注入によって結晶表面に伝導面を形成する。従来、有機半導体のような分子性固体では、分子に局在しているキャリアが隣接分子にトンネリングで移動するホッピング伝導によって電荷が輸送されると考えられてきた。しかし、近年、高移動度のルブレン単結晶電界効果トランジスタ(FET)において、Hall効果測定によってキャリアが分子間に非局在化しているバンド伝導が実現している事が示された。この事実は、有機半導体の更なる高移動度化の可能性

を示すのみならず、キャリア密度や分子間の $\pi$ 軌道の重なり大きさ(トランスファー積分)などの条件次第では、有機二次元 $\pi$ 電子系において超伝導や電荷秩序などの電子相関由来の電子状態が実現しうる事を示唆している。本研究の目的は、有機電荷移動錯体や銅酸化物高温超伝導体において、様々な興味深い電子相を示す事が知られているバルク中に自然に形成された低次元強相関電子系から着想を得て、電界効果によって有機半導体表面に人工的に構築された有機二次元 $\pi$ 電子系において、強電場による高密度キャリア注入と外部圧力による結晶格子の収縮に伴うトランスファー積分の増加を通して電子間のインタラクションを強め、電子相関に基づく物性を発現させる事である。本研究では、最も高移動度の有機半導体として知られるルブレンの二次元 $\pi$ 電子系を対象として、強電場、圧力、温度などをそれぞれ独立に変調できる測定システムを開発し、様々な物性パラメーターの効果の研究した。

一般的な FET 構造では絶縁層の耐電圧によって注入可能なキャリア密度の上限は  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (~1%)未満に制限されており、電子相関の発現には十分ではない。この問題を解決するため、転写プロセスを用いて絶縁層を nm オーダーまで薄膜化した極薄絶縁層 FET 及びイオン液体界面に発生する電気二重層を絶縁層に用いた電気二重層 FET を開発し、一般的な FET より 2 桁以上高密度のキャリア注入を実現した。開発した 2 種類の大静電容量 FET は、ともに  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  オーダーの高キャリア密度領域で、キャリア密度が増加するにもかかわらず、ドレイン電流が減少するという異常を示した。接触抵抗の影響を受けない 4 端子伝導率はキャリア密度とともに増加していることから、この現象は、高密度キャリア注入によってルブレンに注入されたキャリア間のクーロン反発が無視できなくなり、ソース電極からルブレンの HOMO への更なるキャリア注入が困難になった事に起因すると考えられる。

更に、外部圧力印加に伴う分子間距離収縮によってトランスファー積分を増大させ、有機半導体における輸送特性と結晶構造の関連を調査した。有機半導体-絶縁層-基板からなる FET 構造全体を均一に加圧するため、有機半導体と同程度の圧縮率を持つポリマー基板を開発し、加えて FET 構造全体をエポキシでコーティングする事によって圧力下測定が可能なルブレン単結晶 FET を作製した。移動度の圧力依存性は、600 MPa 程度を境界として増加から減少に転じるという単純な分子間距離の収縮だけでは説明できない、ルブレン分子のフェニル基の立体障害に由来するふるまいを示した。600 MPa までの圧力変化に対する移動の増加率は、サンプルに依存せず  $\Delta\mu/\Delta P\mu_0 \sim 0.2 \text{ GPa}^{-1}$  であった。この値は、圧力下 X 線構造解析から得られた各圧力における結晶構造を基に行った分子軌道計算の結果と一致しており、加圧による本質的なトランスファー積分の増加に対応する値と考えられる。

## 論文審査の結果の要旨

有機半導体物質の結晶を絶縁体に重ねて作成した界面における電子の振り舞いは、基礎研究、応用研究の面からも注目されている。電界効果トランジスタ構造を作り絶縁体にゲート電圧をかけると、その電圧に応じて人工的に界面に電荷注入することができる。キャリアの移動度を高め、その新たな性質を開発する研究は、次世代エレクトロニクスへの応用として大きな期待がもたれる。これまで、有機薄膜結晶、あるいは気相から作成した単結晶を用いて、高い移動度、シャープな電流電圧特性を示すような材料開発、デバイス開発がおこなわれてきたが、これらの研究は、基本的には低キャリア密度条件下での研究がおもな焦点であった。

岡田悠悟氏は、このような有機電界効果トランジスタ構造をもちいた有機半導体材料の物性研究へ、さらなる展開を開くために、材料となる有機単結晶の欠陥密度を熱伝導特性を用いて評価する手法開発、高密度のキャリアを導入するためのデバイス構造の開発、圧力印加によって分子間距離を変化させながら電流電圧特性を評価する手法の開発を行い、ルブレンをはじめとする有機半導体結晶や塗布乾燥試料結晶、さらにはいくつかの電荷移動錯体の界面に誘起されるキャリアの特性を評価し物

性研究への展開をはかった。

序論である第 1 章で研究の意義を述べた後、論文の第 2 章では有機半導体と電界効果トランジスタに関する概論を紹介し、続く第 3 章では結晶の欠陥密度と極低温での熱伝導の関係について議論を行った。各種方法で育成した単結晶の熱伝導を測定し、欠陥密度と熱伝導値の相関に関する評価を行った。また、第 4 章では、高密度のキャリアを入れるための極薄  $\text{Al}_2\text{O}_3$  絶縁層の作成法とそれを用いたデバイス作成、イオン液体の電気二重層を用いたキャリア導入の手法とそれによる輸送特性の結果を議論した。分子あたり平均キャリアが 0.1 程度のキャリアの導入によって電子相関が観測されることを示す実験結果を得ることに初めて成功し、その技術を電荷移動錯体にも適用し、Mott 絶縁体状態にキャリアを入れることで伝導性を増すことに成功した。さらに第 5 章では、有機電界効果デバイスに圧力を印加することによって、キャリアの移動度を上昇させるための手法開発とルブレン結晶における圧力誘起の分子配列変化によって生じる構造変化の可能性を議論した。

岡田氏の一連の仕事は、有機電界効果トランジスタを用いたデバイス型の構造を用いて、有機半導体の物性研究を展開させるために重要な位置づけになっている。これまで、移動度上昇による応用を目指して進められてきた有機半導体の研究からキャリア量制御、構造変化による物性変化を追跡することを可能にした意味で、大きな成果である。論文は、英文で書かれており、内容と全体の構成も高いレベルであると判断できる。

これらのことから、本学位論文は、博士(理学)の学位論文として十分に価値のあるものと認める。