

京都大学	博士 (工学)	氏名	崔 旭鎮
論文題目	Development of complex permittivity analysis techniques for evaluation of charge transport and trapping on 2D electronic systems (2次元電荷輸送およびトラップを評価するための複素誘電率解析法の開発)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文では有機半導体と絶縁体の界面、もしくは有機半導体と電極の界面における電荷輸送および電荷注入、そしてトラップ挙動を評価するために、マイクロ波共振器を用いた誘電損失計測を基盤とする計測-解析法の開発を目的としている。マイクロ波に対する誘電損失の測定に加え、誘電率解析、電流計測、インピーダンス測定、低温測定などのさまざまな測定法を用いて、2次元電荷輸送特性の評価を行っている。本論文はその結果をまとめたもので、序論と結論および本文六章から構成されている。</p> <p>序論ではマイクロ波を用いた交流測定法が持つ利点とその測定原理および測定系の設計について、これまでの研究例を引用しながら概説している。</p> <p>第一章では設計された誘電損失測定系を用いて、ペンタセンのキャリア輸送特性の評価を行っている。ペンタセンデバイスに対して、矩形波の電圧を印加すると、キャリアの蓄積に伴い、誘電損失の増加が観測され、電流より見積もられる注入電荷量との比較からペンタセン-絶縁体界面における電荷キャリア移動度が $6.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ と評価され、マイクロ波伝導度測定の有効性が実証された。変位電流測定よりは正孔注入の時は正孔が絶縁体界面まで蓄積されることに対して、電子はペンタセン内部への注入が出来ず、電極-ペンタセン界面に蓄積されることが見られた。また、印加電圧に 30 V のオフセットを加えた測定では注入電荷に対してマイクロ波が応答しない不感領域に消えることから界面トラップ密度の定量が可能となり、界面トラップ密度は $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ と見積もられた。</p> <p>第二章ではペンタセンのグレインサイズとマイクロ波誘電損失の相関から、グレイン境界におけるトラップ脱出時間の評価している。ペンタセンを蒸着の基板となる下層の絶縁体を変化させると、界面トラップ密度に変化は生じないことに対して、界面における電荷キャリア移動度が変化することが観測された。界面トラップ密度が変化しないことから、キャリア有効質量および緩和時間に絶縁体の変化による大きな差は無いことが示唆されることに対して、測定される電荷キャリア移動度が変化するのは、下層の絶縁体を変化にペンタセンのグレインサイズが変化するためであると考えられる。交流測定法であるマイクロ波誘電損失計測法は欠陥などによる外因的要因を排除した移動度測定が可能であるが、移動度が小さくなるグレイン境界においてはエントロピーを動力とするキャリア集中が起こるため、マイクロ波に対して応答する有効面積が減少することからグレインサイズが小さくなるほど、誘電損失の大きさも減少することが予測される。2次元キャリア拡散モデルを適用し解析を行うことで、グレイン境界におけるトラップ脱出に要する時間は 9.4 ps であり、1次元電子系である伝導性ナノワイヤーのサイズ依存性とは異なる結果を示すことが分かった。</p> <p>第三章では誘電損失の変化だけでなく、誘電率の変化も測定し、複素誘電率を解析することで C8-BTBT におけるトラップ深さの評価を行っている。マイクロ波共振器の中</p>			

に挿入された有機半導体に対して電荷注入を行うと、誘電損失が増加することと同時に誘電率の増加も観測される。電荷注入によって誘電率の増加することの起源はトラップキャリアにあり、誘電率の増加量とトラップ深さには密接な相関がある。電荷注入によって誘起されるマイクロ波伝導度信号の周波数依存性をプロットし、2次曲線としてフィットすることで電荷注入による誘電率の実部と虚部の変化量を見積もることが出来た。Drude-Zener モデルに基づいて、自由キャリアによる誘電損失とトラップキャリアによる誘電率を解析すると、C8-BTBTにおけるキャリア移動度は $430 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり、トラップ深さはわずか 9.1 eV であると見積もられた。

第四章ではグラフェンに対して、複素誘電率解析を行い、キャリア緩和時間を決定し、またキャリア緩和時間がグラフェンのドメインサイズと相関があることを明らかにしている。グラフェンは電子注入と正孔注入、両方に対してマイクロ波伝導度信号が現れるが、電子注入の場合は負の信号として現れる。これは、半金属であるグラフェンに対して正孔がドーピングされており、電子注入によって伝導率が低下することとして理解できるが、同量の正孔注入と電子注入に対して、現れるマイクロ波伝導度信号は等しくないことが観測された。また、複素誘電率解析より、通常のトラップキャリアでは説明できないほどに大きな複素誘電率比を示すことから、グラフェンのようにキャリア有効質量が非常に小さい材料に対しては、プラズマキャリアを考慮する必要があることが示唆される。プラズマキャリアモデルに基づいて、注入電荷量の変化に対する複素誘電率の変化をシミュレーションし、実測結果と比較することで、グラフェンにおけるキャリア緩和時間を見積もることが出来た。

第五章ではインピーダンス測定とマイクロ波誘電損失計測を同時に行うことで、デバイスの回路パラメータを決定し、有機半導体への注入障壁の見積もりと電荷キャリア移動度の温度依存性の測定が可能であることを示している。デバイスに矩形波ではなく、正弦波の電圧を印加すると、電流とマイクロ波伝導度も正弦波の形で現れる。印加電圧の周波数を変化させながら、現れる電流とマイクロ波伝導度の振幅および位相のずれを測定し、等価回路解析を行うと、デバイスの回路パラメータが決定できる。更に、異なる温度で同様の測定を行い、有機半導体層の電気抵抗の温度依存性を Richardson-Schottky モデルに基づいて解析すると、電極から有機半導体への注入障壁が評価され、 0.4 eV と見積もられた。更に、等価回路を解析することで、絶縁体界面に蓄積される電荷量を正確に定量できるので、注入障壁の影響を排除した電荷キャリア移動度の温度依存性を評価でき、温度低下に伴い移動度が増加するバンド伝導の傾向を示すことが明らかとなった。

最後に第六章では注入キャリアの種類を選べる本測定系の長所を活用し、正孔移動度と電子移動度を独立に測定可能であることを示している。PDI 誘導体が側鎖の種類によって異なる会合状態を取り、両伝導性を示し、また Benzodithiophene/Benzothiadiazole の誘導体が側鎖の長さに応じて再配向エネルギーが変化し、電子移動度が高くなることが示されている。

結論においては、本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、マイクロ波共振器を用いた誘電損失計測に加え、電流、インピーダンス、誘電率の解析を行うことで、有機半導体の2次元電荷輸送特性の評価を行った研究についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 電圧印加によって生じる電流より見積もられる注入電荷量と現れるマイクロ波伝導度信号の大きさの相関より界面トラップ密度の定量評価が可能であることを示している。
2. AFM より計測したペンタセンのグレインサイズとマイクロ波誘電損失より見積もられる電荷キャリア移動度の相関を求めた。その結果、グレイン境界におけるトラップ脱出に要する時間を見積もれることを示している。
3. 電荷注入によって誘起される誘電率の実部と虚部の計測を行っている。複素誘電率の変化に対して **Drude-Zener** モデルに基づいた解析を行うことで、有機半導体におけるキャリア緩和時間を評価できることを示している。
4. グラフェンに対して正孔注入および電子注入を行った際の複素誘電率の変化の測定を行うことで、グラフェン中のキャリアがプラズマキャリアとして振舞っていることを示している。また、ドメインサイズの異なるグラフェンに対して複素誘電率解析を行うことで、ドメインサイズとキャリア緩和時間が相関していることを示している。
5. マイクロ波誘電損失計測に加え、インピーダンス測定を行うことで、有機半導体素子の回路定数を決定している。有機半導体層の抵抗の温度依存性を調べ、**Richardson-Schottky** モデルに基づいた解析を行い、注入障壁を評価できることを示している。
6. 異なる温度におけるインピーダンス - 誘電損失同時測定を行うことで、有機半導体 - 絶縁体界面に蓄積する電荷量を正確に見積もり、注入障壁の影響を排除した電荷キャリアの温度依存性を評価できることを示している。

以上要するに、本論文はマイクロ波共振器を用いた誘電損失計測法を基盤とした解析法をもちいて、有機半導体のさまざまな電荷輸送特性を明らかにしており、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成29年11月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、未公表箇所がすべて論文掲載されるに至るまでの間、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日: 未定