

## 核トンネリングを考慮した有機半導体における 移動度の負の温度依存性の起源

### Nuclear Tunneling Effect of Carrier Transport in Organic Semiconductor and Their Origin of Negative Temperature Dependence of Carrier Mobility

東工大未来研<sup>1</sup> ○大野 玲, 高屋敷 由紀子, 新田 武父, 半那 純一, 飯野 裕明

Akira Ohno, Yukiko Takayashiki, Takeo Nitta, Junichi Hanna, and Jun-ichi Hanna

Imaging Science and Engineering Research Center, Tokyo Inst. of Tech.

E-mail: akira@isl.titech.ac.jp

【背景】我々はこれまで、液晶相を有する有機半導体の電荷輸送を、結晶相を有する有機半導体の電荷輸送と比較して議論してきた。液晶性有機半導体の一種である、Ph-BTBT-10 (2-phenyl-7-decyl benzo[thiophene])を例にとると、液晶を前駆体として均一薄膜を形成した後に相転移させ、多結晶薄膜を形成することにより、低温の溶液プロセスで FET 移動度が  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を超え、単結晶と比較しても遜色ない高速なデバイスが実現する。またいったん作成されると、高い耐熱性を有し、工業的な应用到に要請される条件はすでにクリアしている。このようなことが可能なのは前駆体である液晶 (SmE 相) がすでに高い配向・並進秩序性を有しており、結晶に転移しても電子輸送を担う部位において、大きな構造変化を伴わないからである。このことは SmE 相においても高速の電荷輸送の実現が期待できるが、TOF 法で得られる移動度は室温近辺で  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を超えることはない。なぜ SmE 相と結晶相で電荷輸送に違いが生じるであろうか。SmE 相では室温近辺で TOF 法における移動度は温度依存性がないか、弱い負の温度依存性を示す。通常移動度が  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  超えない場合は正の温度依存性を示すホッピング伝導で説明されるが、SmE 相での伝導はホッピング伝導で説明できないのであろうか。

【目的】このような有機半導体の電子伝導の移動度の温度依存性の起源を探るため、共通の輸送モデルを用い議論することで、輸送機構の起源、その違いを、モデルに基づいてどのような電荷輸送機構が生ずるか、比較し明らかにすることにした。キャリアの移動速度については以下の式(1)に示す、Lin らの提案した核トンネリングの quantum CT rate を用いる。[1]

$$k_{CT} = \frac{|J_{eff}|^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega_f t) \exp\left\{-\sum_j S_j \left[(2\bar{n}_j + 1) - \bar{n}_j e^{-i\omega_j t} - (\bar{n}_j + 1)e^{i\omega_j t}\right]\right\} \quad (1)$$

この移動速度は各振動準位のトンネル効果を見逃さない、一般的に適用できる速度式である。量子効果を見逃さないため、広く一般の系に適用することができる。そこで本研究において(1)式を用いて電荷輸送を議論することにした。

【結果と考察】本モデルを適用するモデル分子の例として、フェニルナフタレンの誘導体 8-PNP-4 および 8-PNP-O4 について取り上げる。まず各基準振動モードに対する再配置エネルギーについて、シドニー大学の J. R. Reimers 教授による DUSHIN code [3] により、1-PNP-1, 1-PNP-O1 について基準振動解析を行った。これより、ホアン・リー因子  $S_j$  が求められ、(1) 式に代入することで、移動速度が求められる。有効トランスファー積分については以前、分子動力学計算で得た SmE 相での構造に基づき求めた有効トランスファー積分の値を用いた。Fig. 1 は平均隣接分子間距離を  $a=5 \text{ \AA}$  とし、拡散係数を、移動速度を用いて  $D=a^2 k_{CT}$  とし、アインシュタインの関係式を用いて見積もった、核トンネリングでの移動速度を用いた移動度の温度依存性である (赤・実線)。あわせて同様の方法で Marcus 式 (緑・点線)、核トンネリングにエネルギーのディスオーダーの効果を加えたもの (青・実線) を比較した。あわせて TOF で得た移動度の実験値を白抜き丸で示した。本モデルが正しく電荷輸送を記述しているとすると SmE 相での実験値は核トンネリングにディスオーダー効果を加えたモデルに該当する。SmE 相においてはエネルギーのディスオーダーを導入することで低温での移動度の正の温度依存性と、高温での弱い負温度依存性を説明することが出来た。

#### References

- [1] S. H. Lin, C. H. Chang, K. K. Liang, R. Chang, Y. J. Shiu, J. M. Zhang, T.-S. Yang, M. Hayashi, F. C. Hsu, *Adv. Chem. Phys.*, 121, 1 (2002).
- [2] H. Iino, T. Usui, and J. Hanna, *Nature comm.*, 6, 6828 (2015).
- [3] J.R. Reimers, *Journal of Chem. Phys.*, 115, 9103 (2001).

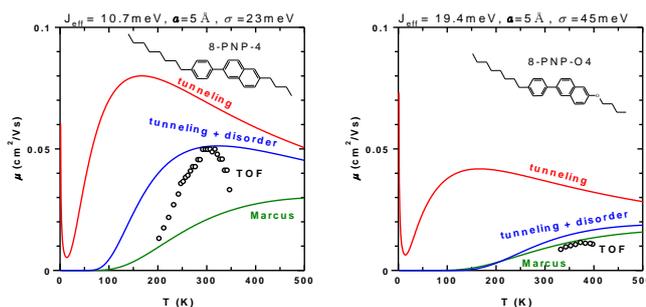


Fig.1 Temperature dependence of calculated hole mobilities in (a) 8-PNP-4 and (b) 8-PNP-O4.