

有機電界効果トランジスタ中の伝導準位ゆらぎと
テラヘルツ波センサへの応用

中村 雅一*1・李 世光*1,*2,*4・上田 智也*1
藤井 勝之*3・松原 亮介*1

Potential Fluctuation of the Carrier Transporting
Levels in Organic Field-Effect Transistors and
Its Application to Terahertz-Wave Sensors

Masakazu NAKAMURA*1, Shi-Guang LI*1,*2,*4, Tomoya UEDA*1,
Katsuyuki FUJII*3 and Ryosuke MATSUBARA*1

*1Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology, 8916-5 Takayama, Ikoma-shi, Nara 630-0192, Japan
*2Graduate School of Engineering, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba-shi, Chiba 263-8522, Japan
*3Department of Systems Design and Engineering, Nanzan University, 27 Seirei-cho, Seto-shi, Aichi 489-0863, Japan
*4Faculty of Automation and Information Engineering, Xi'an University of Technology, 5 South Jinhua Road, Xi'an Shaanxi, 710048, China

(Received August 3, 2014, Accepted November 6, 2014)

This paper introduces present state of our novel attempt to apply organic field-effect transistors (OFETs) to large-area flexible terahertz-wave (THz-wave) sensors utilizing small band-edge fluctuation in organic semiconductors. We found that small random potential fluctuation always appears at the highest-occupied-molecular-orbital (HOMO) band edge of pentacene thin films and its amplitude is insensitive to the growth conditions of the pentacene layer and the composition of the substrate. The height of potential barriers in the fluctuated band is within the range of 1-10 meV, which corresponds to the THz photon energy. According to the modulation-absorption spectroscopy with OFET structure, holes in pentacene exhibited sufficiently large absorption cross-section in THz range. The Drude-Lorentz model cannot explain the shape of absorption spectra of the holes accumulated in pentacene. THz-wave electric-field distribution in OFETs was also calculated using the finite-difference time-domain (FDTD) method to obtain the dependence of sensitivity on frequency and polarization direction.

1. はじめに

テラヘルツ (THz) 波とは、一般に周波数として0.1~10 THz, フォトンエネルギーとして約0.4~40 meV の範囲の電磁波のことを指す。電波法の定義では周波数 3 THz 以下が電波であり、この場合の呼び名はミリ波からサブミリ波になる。一方、分光学的には波長1000 μm 前後より短いもの(すなわち周波数0.3 THz 以上) が遠赤外線に含まれる。従って、我々の科学技術において、THz 波とは電波の上限付近の電磁波であり、光の下限付近でもあるという、両者が重複した領域であると言える。ただし、1 THz という周波数は、電子回路による発信器にとって挑戦的な超高周波であり、一方、レーザーなどの高強度単一波長光源を得るには極めてフォトンエネルギーの小さい、発生の困難な光であるという側面がある。このため、「暗黒領域」や「谷間」と呼ばれる未開拓の領域でもある。

THz 帯では、電波と同様に自由電子によって吸収や反射が生じる他、極性を持つ気体分子の回転遷移が主な吸収源となる。特に水分子の回転遷移は強い吸収を持ち、大気による

吸収ピークの大部分が水分子によるものである。逆に、水も自由電子も含まない物質に対する透過性が高い点が特徴の一つである。また、生化学分子の多くにも、水和水や弱い結合による振動遷移などに起因する特徴的な吸収があることが知られている¹⁾。このような性質から、セキュリティ分野や医療・医薬分野において THz 波による分光やイメージングの様々な応用が期待され、その発生や検出に関する研究が盛んに行われている^{2,3)}。しかしながら、THz 波が分光やイメージング用途で使われるようになってまだ20年程度しか経過しておらず、未だに十分な強度の単色光源や、イメージセンサが普及しているとは言いがたい状況である。

これに対して、我々は有機電界効果トランジスタ (OFET) 研究の過程で発見したペンタセン最高被占軌道 (HOMO) バンド端における微小なポテンシャルゆらぎ^{4,5)} を利用した、低コストかつマトリックス化が容易な OFET 型 THz 波センサを考案し、そのための基礎的な研究を進めてきた。本稿では、研究の発端となった HOMO バンド端ゆらぎの概要とそれを利用した THz 波センサの原理、そこに電界誘起された「半自由」なホールによる THz 波吸収スペクトルの特徴、THz 波センサとしての構造を最適化するために必要な THz 波伝播特性の電磁界シミュレーションの結果について紹介する。

2. ペンタセン薄膜における HOMO バンド端ゆらぎ

西暦2000年ごろより、OFET の研究が世界中で盛んに行

*1 奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 (〒630-0192 奈良県生駒市高山町8916-5)
*2 千葉大学大学院工学研究科 (〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33)
*3 南山大学情報工学部 (〒489-0863 愛知県瀬戸市せいれい町27番地)
*4 西安理工大学自動化与信息工程学院 (〒710-048 中国陝西省西安市金花南路5号)

われるようになった。そのブームの契機となった低分子材料のひとつがペンタセンである。それ以降、ペンタセンという共通の材料を得たことによって、高キャリア移動度有機低分子材料中でのキャリア輸送過程について集中的な研究が行われ、キャリア移動度に影響を与える数多くの内的あるいは外的な要因が次々と理解されるようになった。

この時期に、我々も一隅を照らすべく、ペンタセン薄膜を活性層とする OFET における移動度制限要因について研究を進めていた^{6,7)}。その過程において、定常電流下チャンネル内電位分布を原子間力顕微鏡 (AFM) ポテンシオメトリ^{8,9)}によって精密計測を行ったところ、結晶粒内の単結晶的と思われていた結晶ドメイン中にも電位勾配の微少なゆらぎが常に存在していることを見いだした。検討の結果、これは HOMO バンド端ポテンシャルが空間的にゆらいでいるためであるという結論に達した⁴⁾。Fig. 1 (a) に、電位勾配から求めた HOMO バンド端ポテンシャルプロファイルの一例を、Fig. 1 (b) にポテンシャルのヒストグラムを示す。ゆらぎの振幅はポテンシャルの標準偏差として約 14 meV、最小周期は 30~50 nm である。このゆらぎの最小周期はペンタセン薄膜中の面内方向結晶子サイズと一致しており、基板表面の凹凸によって成長時に導入される積層欠陥がゆらぎの起源であると考えている¹⁰⁾。

なお、ペンタセンを始めとする高移動度有機半導体中のキャリア輸送を非局在化したキャリアによるバンド伝導であるかのように扱って良いか否かは議論の余地が大きい¹¹⁻¹⁵⁾が、ここではホールの伝導に寄与するエネルギー準位の中で最も高いエネルギー位置を仮に HOMO 「バンド端」と称する。また、本稿で述べているポテンシャルゆらぎは、AFM ポテンシオメトリのような遅い計測によって定常状態として観測される長周期の空間的なゆらぎであり、キャリア輸送に根本的な影響を及ぼす熱振動による分子単位の時間的ゆらぎ¹³⁻¹⁵⁾とは異なることにご注意頂きたい。

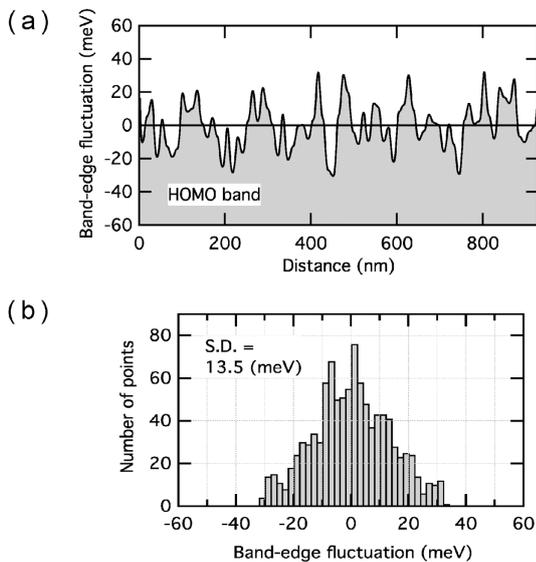


Fig. 1 (a) HOMO-band-edge profile in a crystalline domain and (b) histogram of the potential in a pentacene thin film grown on HMDS-treated SiO₂.

このゆらぎの特徴の一つとして、薄膜の成長条件に対して極めて鈍感であることが挙げられる。Fig. 2 は、様々な温度で成長させたペンタセン薄膜における結晶子サイズと結晶ドメインサイズ (一般に言われる結晶粒サイズの半分に相当する) の関係を表したものである¹⁰⁾。成長温度を高くすると、核形成頻度が低下するために結晶粒サイズは容易に数 μm 程度まで増大するが、結晶子サイズはそれよりはるかに小さい 30~50 nm で一定となっている。このため、結晶ドメイン内のバンド端ゆらぎも成長温度によらず一定となる。一方、ドメイン境界にはこのゆらぎよりも大きな 100 meV 以上のポテンシャル障壁が存在し、その周辺はキャリアが空乏化している。これをモデル化した近似式によると、みかけの移動度は障壁高さで決まる因子とドメイン内移動度およびドメインサイズの積に比例する⁵⁾。実験により求めたみかけのキャリア移動度は、かなり広い範囲にわたってドメインサイズに比例する⁷⁾ことから、ゆらぎの大きさが (もちろん、ドメイン境界の障壁高さも) 成長温度によらずほとんど一定であることが判る。さらに、ゆらぎの周期や振幅は、基板であるゲート絶縁層表面の組成を変えてもほぼ一定であることが確かめられている¹⁶⁾。

Fig. 3 に、様々な解析を元に求めたポテンシャルゆらぎを有する HOMO バンド端付近の状態密度関数の標準的なモデルと、OFET がオン状態での 300 K におけるキャリア密度を示す。図中の太い実線は、紫外光電子分光により求めた HOMO ピークの概形¹⁷⁾を 2 次関数によって近似した上で、

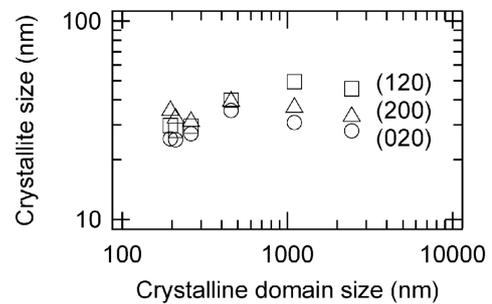


Fig. 2 Relationship between crystallite size estimated from grazing incidence X-ray diffraction (GIXD) and crystalline domain size of the pentacene film.

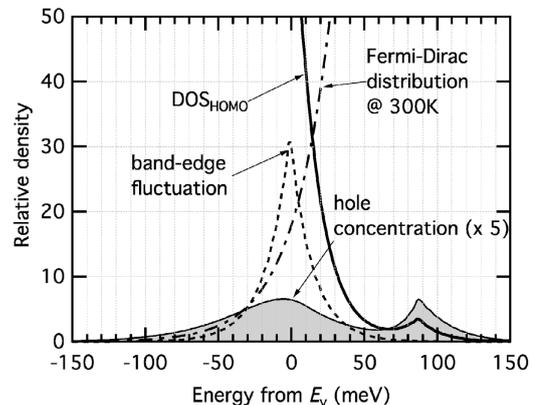


Fig. 3 Density-of-state function estimated from various analyses and a carrier-density function at room temperature.

熱刺激電流法によって明らかになった HOMO+90 meV の位置の孤立トラップ準位を加え、さらに、Fig. 1(b)のゆらぎポテンシャル分布とのコンボリューションによってゆらぎの影響を与えたモデル状態密度関数である。また、熱刺激電流測定¹⁸⁾やケルビン力顕微鏡による解析¹⁹⁾をもとに、フェルミ準位は OFET が弱いオン状態になる HOMO+100 meV の位置に描いてある。この図において、いわゆるモビリティエッジは HOMO -20~-10 meV に位置すると考えられることから、ゲート電界によって誘起されたホールの過半数はトラップ準位およびゆらぎの谷の中に捕らわれ、電流には寄与していないことが判る。従って、ペンタセン OFET において、このバンド端ゆらぎはみかけの電界効果移動度を制限している主要な要因の一つである。

3. ペンタセン OFET 中のホールによる THz 波吸収スペクトル

以上のように、ペンタセン OFET には、ペンタセン薄膜の成長条件やゲート絶縁膜組成によらず、常に十数 meV_{rms} の HOMO バンド端ポテンシャルゆらぎが存在していることが明らかになった。このような状況下では、特定の谷底付近のキャリアが、熱エネルギーによってポテンシャル鞍部を乗り越えて隣の谷に移ってゆく。このときの障壁高さは、ゆらぎがランダムであるために、1~10 meV 程度の範囲に広く分布しているが、この値はちょうど THz フォトンのエネルギーに相当する。従って、Fig. 4 のように、ゆらぎの谷底付近のキャリアに THz 波からエネルギーが伝達されれば、キャリア輸送が促進され、OFET の出力電流の増加として THz 波を検出することができるはずである。しかも、1~10 meV のポテンシャル障壁を人工的に再現性良く形成することは容易ではないのに対して、ペンタセン OFET では作製条件に極めて鈍感である。これは、センサのプロセスコストを抑えるために極めて有利に働く。

このとき、THz 波から OFET 中に電界誘起されたホール

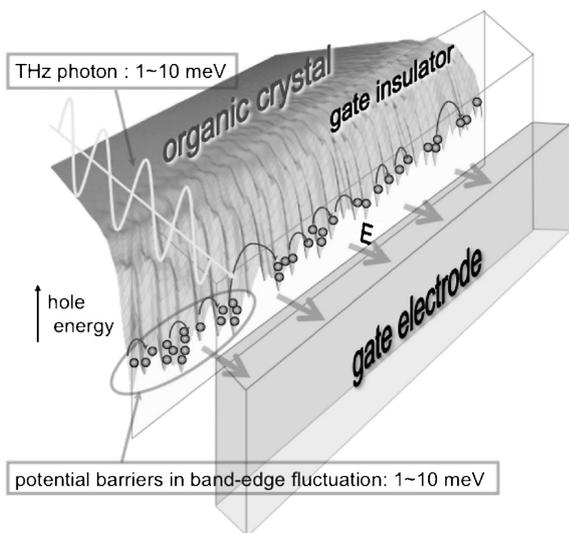


Fig. 4 Schematic illustration to explain the basic mechanism of terahertz (THz) wave sensing by an organic field-effect transistor (OFET).

へのエネルギー伝達が最重要過程である。この吸収断面積が極めて小さい場合には、感度の高いセンシングが不可能になる。この研究を始めた時点で、有機半導体単結晶中あるいは薄膜中の光励起キャリアによる THz 波吸収については報告されはじめていた^{11,20,21)}。しかし、これらはバルク的に高密度のエキシトンとそれらのごく一部が乖離することによる電子-正孔対が生成した状態であり、我々が観測してきたような OFET 中の有機薄膜/絶縁層界面に高密度かつ単極的に電界誘起されたホールによる THz 波吸収については報告例が極めて限られていた。例えば、THz 波吸収からポリマー FET 中のキャリア密度を定量した研究例はあったが、有機半導体層中のキャリアではなく、ゲート電極を兼ねたシリコン基板中のキャリアによる吸収であると結論づけられていた²²⁾。それでは、ペンタセン中のホールによる THz 波吸収はシリコン中の電子よりもはるかに小さいのであろうか？これを確かめるために、OFET 中に蓄積されたキャリアによる THz 波吸収スペクトルを得るところから研究をスタートした。

Fig. 5 (a) に、我々が用いている THz 波時間領域分光法 (THz-TDS) のための光学系概略を示す。フェムト秒レーザーから照射されたパルス幅 100 fs 以下の近赤外光パルスが、ポンプ光として THz 波発生器 (TA1) に導かれる。本研究では、THz 波発生器として光伝導アンテナを用いている。ここで発生する THz 波パルスが、放物面ミラー (PM1) および樹脂レンズ (L3) で集光されて試料 (Sample) を透過した後、再び樹脂レンズ (L4) および放物面ミラー (PM2) を経て発生器と同構造の検出器 (TA2) に導かれる。一方、ビームスプリッタ (BS) で分けられた近赤外光パルス

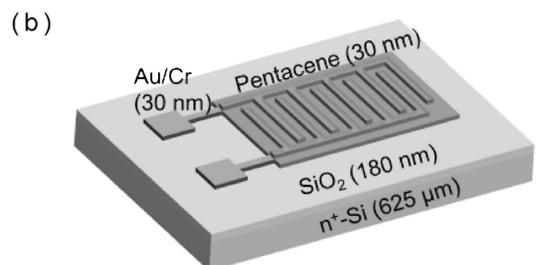
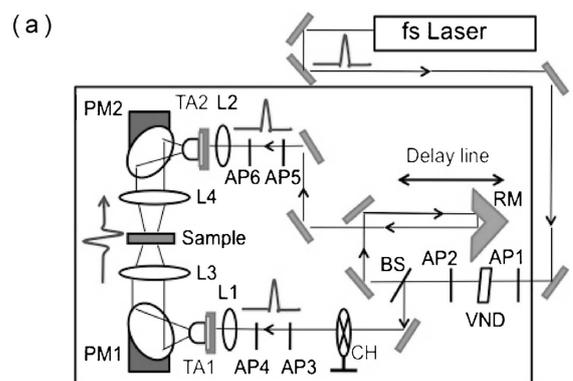


Fig. 5 (a) Schematic drawing of optics for terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) and (b) structure of the pentacene field-effect transistor used in this work.

スは、ディレイラインを通った後にプローブ光としてTA2に導かれている。TA2では光パルスが入射した瞬間のTHz電界(強度および極性)に応じたパルス電流が間欠的に流れ、電流アンプおよびロックインアンプを経てこれを平滑化したものを信号として記録する。このとき、ディレイラインを走査することでプローブ光のタイミングをずらしながら測定し、THz波パルスの電界時間波形が計測される。従って、THz波の強度だけでなく位相情報も得られることがTHz-TDSの特徴である。この位相情報は、後に述べる電磁界解析のために材料の複素誘電関数を求める際に有用である。

Fig. 5(b)に、本研究で用いたペンタセンOFET試料の構造を示す。基板全域にわたって存在するキャリアによるTHz波吸収を軽減するため、比較的大きな抵抗率(3.78–4.20 Ωcm)のn型Si基板を使用している。Si基板上にゲート絶縁膜として熱酸化膜を形成した後、フォトリソグラフィ法と真空蒸着法により櫛型のソース/ドレイン電極構造を形成し、さらにペンタセンを30~50 nm真空蒸着することによりOFETを作製した。一方、得られた吸収スペクトルに対するシリコン基板中の自由キャリア吸収の影響を調べるために、ペンタセン膜の代わりに薄いAu(膜厚: 11 nm)を蒸着した対照試料も作製した。

これら試料をTHz-TDS装置にセットし、伝達特性から選択したオン電圧とオフ電圧を交互にゲートに印加して、そ

れぞれの透過THz波時間波形を測定し、一定回数蓄積した。その後、両時間波形をフーリエ変換してTHz波透過スペクトルを求め、オン電圧印加時の透過スペクトルをオフ電圧印加時のもので割ることで変調吸収スペクトルを求めた。

得られた結果の一例をFig. 6(a)に示す²³⁾。OFET試料の変調吸収スペクトルが太い曲線で、対照試料のスペクトルが細い曲線で現されている。対照試料では、Auのフェルミレベル付近の状態密度関数がほとんどフラットであることから、変調吸収として得られるスペクトル(図の横縞領域)はゲート電極として用いた基板シリコン中の自由電子によるものである。このスペクトルは、よく知られている自由キャリアのDrudeモデルによる吸収スペクトル(図の点線)とよく一致している。一方、OFET試料の変調吸収スペクトルから対照試料のものを差し引いた残り(図の縦縞領域)は、ペンタセン中に誘起されたホールによる吸収である。こちらは周波数が増えるにつれて吸収が増加する傾向が見られる。このカーブはシンプルなDrude-Lorentzモデルでは再現できず、ペンタセン中のキャリアがおかれた「半自由」な状態を表しているものと考えられる。なお、この吸収の積分値は、Fig. 6(b)に示されるように、OFETの出力電流に寄与する自由ホール密度と試料によらず完全な比例関係にあることが確かめられており、ほぼ全てOFET中の自由ホールによる吸収であると考えられる²³⁾。

Fig. 5(b)の試料構造において、ゲートであるシリコンはペンタセン活性層およびソース/ドレイン電極との間で平行平板コンデンサを形成していると思えることができる。後に示すTHz波の伝搬シミュレーションの結果を考慮すると、このうちソース/ドレイン電極直下のシリコンに誘起された電荷は変調吸収スペクトルに寄与しないと考えられることから、Fig. 6(a)のシリコン中電子およびペンタセン中ホールの変調吸収スペクトルは、いずれもOFETのチャネル部に限定された測定であると判断される。従って、Fig. 6(a)の結果は、シリコン中に電界誘起された自由電子より、等量電界誘起されたペンタセン中の自由ホールのほうが吸収断面積が大きいということを示している。また、OFETオン時に電界効果キャリアドーピングの結果として発生するペンタセンカチオン分子の量は単分子層の1/100程度であると思われることから、その程度の量によって5%前後の透過率変化が生じていることも特筆すべき点である。以上のことから、THz波センシングの最重要過程であるTHz波からOFET中の自由ホールへのエネルギー伝達が十分な確率で起こることが確かめられた。

4. 有機電界効果トランジスタ中でのTHz波伝播特性

OFET構造をTHz波センサとして用いる場合、検出部であるチャネルは導体であるソース/ドレイン電極に隣接している。また、電極やチャネルなど素子各部のサイズも、THz波の波長である30 μm~3 mmに近い場合が多い。そのため、干渉効果によってペンタセン層に印加されるTHz電界強度に周波数依存性が生じる可能性が高い。THz波センサとしての感度最適化のためにも、正確な変調吸収スペクトル

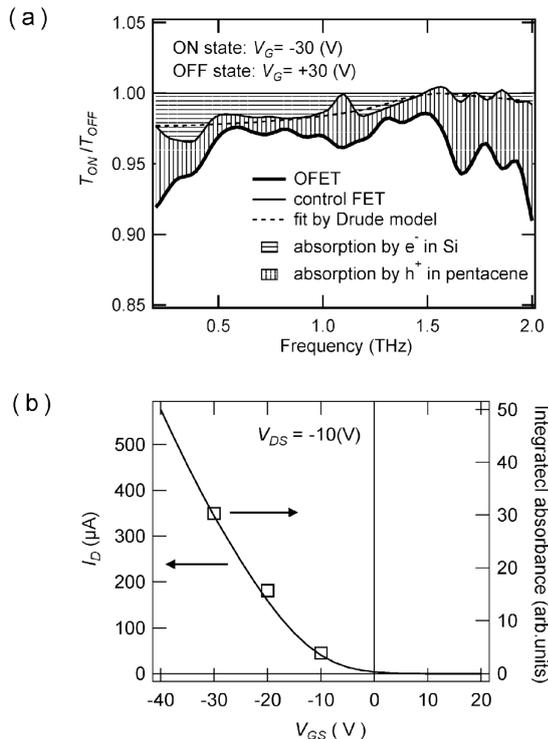


Fig. 6 (a) THz-wave modulation absorption spectra of a pentacene field-effect transistor (thick line) and a control sample (thin line) obtained under the same measurement conditions. Dashed line is a theoretical curve obtained using the Drude model. Horizontally and vertically hatched areas indicate absorption by the accumulated electrons in Si and by the holes in pentacene, respectively. (b) Comparison between output current of field-effect transistor and THz absorption intensity integrated from 0.2 to 2.0 THz at each gate bias.

ルによって物性物理学的な解析を行うためにも、ペンタセン層中での THz 電界の相対強度とその周波数依存性を知る必要がある。そこで、予め OFET 構成材料の複素誘電関数を THz-TDS によって求めた上で、Finite-Difference Time-Domain (FDTD) 法²⁴⁾によって、OFET 構造中での THz 波伝搬のシミュレーションを行った。

Fig. 7 に、THz-TDS 測定によって求めた、OFET 構成材料の複素誘電関数を示す。シリコンの THz 帯誘電率には自由キャリアの影響が大きく現れ、用いるウェハのドーピング密度によって特に虚部に大きな差が生じる。ここから逆にキャリア密度や抵抗率を求めることができる。Fig. 7(a)における点線は、Drude モデルにもとづく複素誘電関数を実験値にフィッティングさせたもので、極めて良い一致を示している。ここから求めた抵抗率は $3.99 \Omega\text{cm}$ であり、ウェハ購入時の保証値である $3.78\text{--}4.20 \Omega\text{cm}$ の中央値となった。

Fig. 8 に、実験で用いている THz 波時間波形を整形したパルス状平面波を入射させたときの、THz 波伝搬の FDTD シミュレーション結果を示す。ここで、 x 偏波 {Fig. 8(a)}

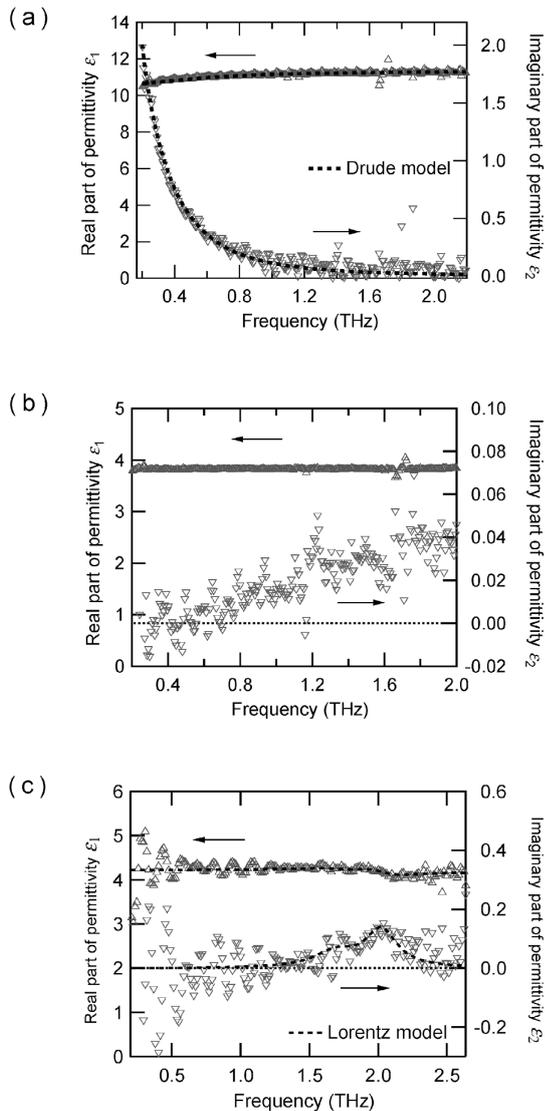


Fig. 7 Complex dielectric functions of the materials used in OFETs: (a) n-type silicon ($\rho = 4.0 \Omega\text{cm}$), (b) fused silica as a substitute for SiO_2 , and (c) pentacene powder.

とは電場ベクトルがソース/ドレイン電極アレイに垂直、 y 偏波 {Fig. 8(b)} とは平行となる入射波である。この図では、チャンネル長 $140 \mu\text{m}$ の櫛形電極をモデル化し、各材料の複素誘電率として 0.4 THz での値を用いた結果を示してある。図中の点線で示された領域が OFET の断面であり、各 4 カ所ある矢印はソースもしくはドレイン電極（素子全体のスケールに対して薄いため、この図では判別困難）の位置を示している。いずれの図にも、上方から入射したパルス波が $t = 6.0\text{--}7.2$ (ps) の間に OFET 表面で反射する様子が現れている。2 種の偏波を比較すると、 x 偏波を入射させたときより、 y 偏波を入射させたときのほうが反射波が大きいことがわかる。

Fig. 9 (a) に、各周波数における複素誘電率を用いた FDTD シミュレーションによって求めたペンタセン層中での相対 THz 波強度（パワー）スペクトルを示す。この結果から、 0.6 THz 以上の周波数では、偏波方向や周波数によらず比較的電界強度が一定であるのに対して、 0.5 THz 以下では、電界強度が偏波方向によって大きく異なることがわかる。これは、ソース/ドレイン電極が、電極間隔で決まる周波数以下の THz 波に対して偏光子として働くためである。

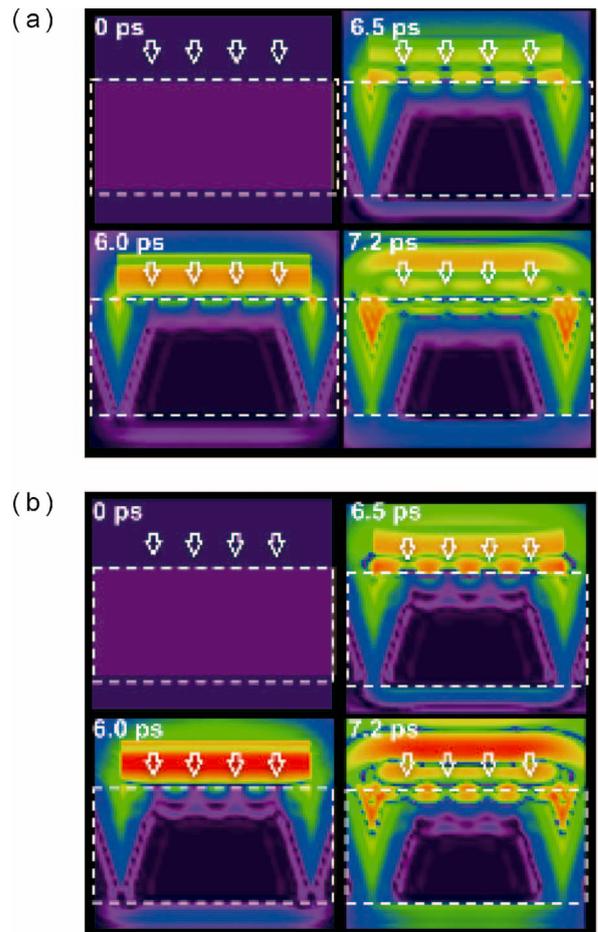


Fig. 8 (color on line) Propagation of pulsed THz wave in OFET simulated by FDTD method: (a) x -polarized wave where the electric field is perpendicular and (b) y -polarized wave parallel to the source/drain electrode array. Electric-field distribution along x - z plane is indicated with logarithmic color scale where warmer color indicates higher strength.

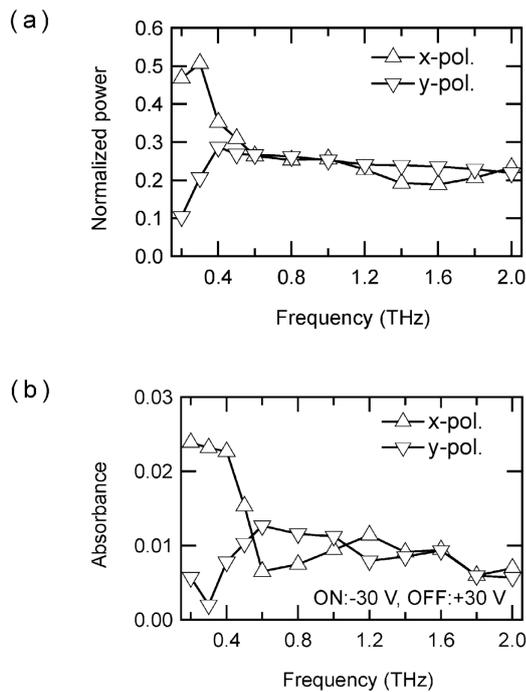


Fig. 9 (a) THz-wave intensity in pentacene layer simulated by FDTD method and (b) absorbance spectra of pentacene OFET for the two types of polarization as in Fig. 8.

Fig. 8における $t=7.2$ (ps) の電界分布を見比べたときに、 x 偏波パルスは電極部を比較的平面波的に透過しているのに対して、 y 偏波パルスは反射波の振幅と波長が大きく、透過波も拡散ぎみになっているところが、この違いに相当している。

Fig. 9(a)のシミュレーション結果と比較するために実験結果を離散化した OFET 変調吸収スペクトルを **Fig. 9(b)** に示す。両者共に、0.5 THz 以上で周波数増加とともに感度(吸光度)が低下する傾向が見られるが、それほど顕著ではない。従って、この周波数領域の THz 波検出素子として素子構造を最適化する場合、考慮すべき点は上記偏光子効果のみであると考えられる。ただし、この効果は低周波数領域に限られており、チャンネル長を $100\ \mu\text{m}$ 程度以上に保てば、OFET 型 THz センサが感度を有すると考えられる 0.5 THz 程度以上の波数域では感度特性に影響はないと考えられる。

一方、OFET 中のキャリアによる吸収スペクトルを物性物理学的に議論するためには、素子構造による感度特性を正確に補正することが望ましい。Fig. 9(b)の吸光度スペクトルを Fig. 9(a)の強度で規格化すると、面内等方的と考えられる吸収スペクトルは両偏波方向で一致するはずであるが、現状では実験に見られる細かな振動が再現されていない。幸い両偏波について相補的な変化を示していることから、偏波方向を中間の 45° とすることでキャンセルすることができると考えられる。

5. 様々な状態のペンタセンにおける THz 波吸収スペクトルの比較

Fig. 10に、様々な状態のペンタセンにおける THz 波吸収スペクトルを示す。Fig. 10(a)の試料は高純度ペンタセンパ

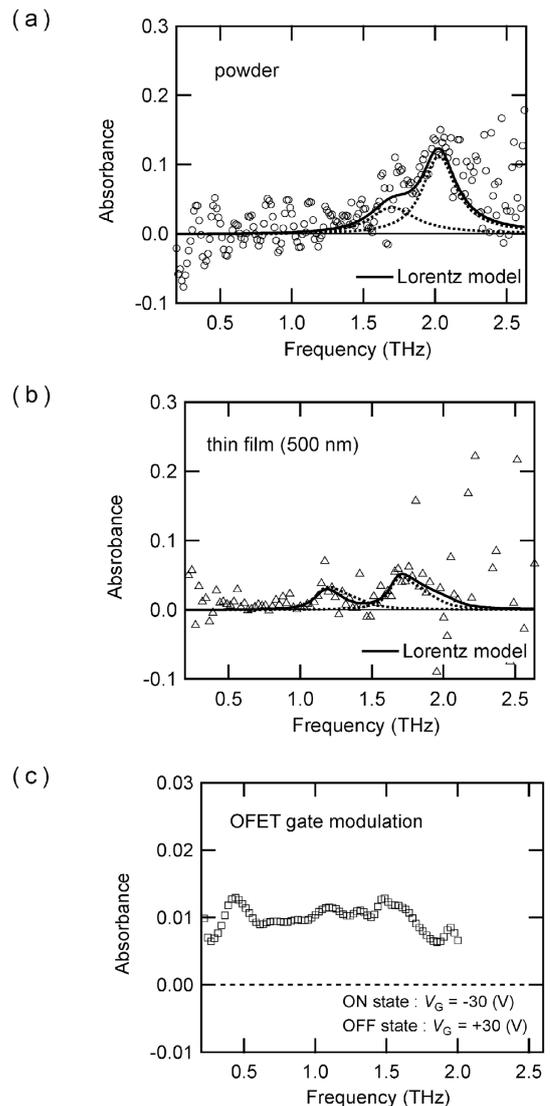


Fig. 10 THz absorption spectra of various pentacene samples: (a) powder, (b) 500-nm-thick thin film, and (c) accumulated holes in pentacene OFET. All spectra were measured in nitrogen atmosphere.

ウダー (東京化成工業、昇華精製グレード) を高密度ポリエチレンパウダー (Sigma Aldrich、粒径: $50\sim 75\ \mu\text{m}$ 、密度: $0.94\ \text{g/mL}$) と共にペレット形成したもの、Fig. 10(b)は同原料を用いて真空蒸着法により石英基板上に成膜した厚さ $500\ \text{nm}$ のペンタセン薄膜、Fig. 10(c)は同材料によって作製した OFET における変調吸収スペクトルを、FDTD シミュレーション結果を用いて感度補正し、さらに基板シリコン中の電子の寄与を差し引いたものの一例である。

パウダーおよび薄膜の吸収スペクトルには、両者で中心周波数は異なるものの 2 つのピークが見られる。これらのスペクトルについて、束縛電子などの誘電応答を表す古典的 Lorentz モデルを用いてフィッティングした結果を図中に実線および点線で示す。Lorentz モデルによると、電荷が中心力を受けて固有振動数 ω_0 で振動している系の誘電率は、

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty + \frac{\omega_p^2 f}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1)$$

で表される。ここで、 ω_p はプラズマ振動数、 γ はダンピング係数、 f は振動子強度である。Fig. 10(a) および (b) におけるフィッティングパラメータは、それぞれ、 $(\omega_0, \gamma) = (1.07 \times 10^{13}, 2.41 \times 10^{12})$, $(1.28 \times 10^{13}, 1.79 \times 10^{12})$ および $(\omega_0, \gamma) = (7.23 \times 10^{12}, 1.09 \times 10^{12})$, $(1.05 \times 10^{13}, 1.00 \times 10^{12})$ であった。いずれも、THz 波以外の光照射の影響は無いことが確認されていること、および、大気暴露の影響で p 型半導体になっていると考えられることから、トラップなどに束縛されたホールによる吸収であると推測される。なお、パウダーと薄膜とで同一と見なせる振動子が無いのは、結晶型、配向、および、不純物量が異なるためであろう。

一方、OFET 試料のペンタセン層中にゲート電界誘起されたホールによる吸収 (Fig. 10(c)) については、Drude モデルや Lorentz モデルではスペクトル形状が説明できない。この吸収スペクトルは、Fig. 3 のようにバンド端付近に高濃度に蓄積された半自由なホールが感じるゆらぎポテンシャルを反映していると考えられる。今後、変調吸収スペクトルの S/N 比や感度補正の質を向上させた上で、例えば Localization Modified Drude Model²⁵⁾などを拡張することで説明できるのか否かなどの検討を進めてゆく必要がある。

6. おわりに

本稿では、ペンタセン薄膜に生じる HOMO バンド端ゆらぎの性質とその普遍性、および、その THz 波センサへの応用可能性について、主にこれまでに得られた基礎的な成果を紹介した。OFET 型 THz 波センサとしての応用研究はまだ始まったばかりであり、現時点ではセンサとしての性能を議論するだけの十分なデータは得られていない。ただし、室温でのロックイン検出によってマイクロワット程度の弱い THz 波が、かすかながらも検出されることが確認され始めている。

今後の研究の進展によって OFET 型 THz 波センサが実現すれば、ゆらぎポテンシャルが作製条件に依存しないこと、ならびに、OFET が本質的に低温プロセスで作製可能であることから、低いプロセスコストでフィルム基板上でのセンサマトリックス形成が可能となるであろう。これによって、ロール状に丸めて持ち運ぶことができる大面積 THz 波イメージングデバイスが実現されれば、例えば、コンサート会場の入り口でのセキュリティチェックのために THz 影絵を用いることが出来るようになると期待される。

〔文 献〕

- 1) <http://thzdb.org/> (Last accessed: 2015-01-27)
- 2) K. Sakai and M. Tani: *Oyobuturi*, **70** (2001) 149 [in Japanese].
- 3) *Topics of Applied Physics vol. 97: Terahertz Optoelectronics*, ed. K. Sakai (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2005).
- 4) N. Ohashi, H. Tomii, R. Matsubara, M. Sakai, K. Kudo and M. Nakamura: *Appl. Phys. Lett.*, **91** (2007) 162105.
- 5) R. Matsubara, N. Ohashi, M. Sakai, K. Kudo and M. Nakamura: *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008) 242108.
- 6) M. Nakamura, H. Ohguri, N. Goto, H. Tomii, M. -S. Xu, T. Miyamoto, R. Matsubara, N. Ohashi, M. Sakai and K. Kudo: *Appl. Phys. A*, **95** (2009) 73.
- 7) M. Nakamura and R. Matsubara: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **27** (2014) 307.
- 8) M. Nakamura, M. Fukuyo, E. Wakata, M. Iizuka, K. Kudo and K. Tanaka: *Synthetic Metals*, **137** (2003) 887.
- 9) M. Nakamura, N. Goto, N. Ohashi, M. Sakai and K. Kudo: *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 122112.
- 10) R. Matsubara, M. Sakai, K. Kudo, N. Yoshimoto, I. Hirose and M. Nakamura: *Org. Electron.*, **12** (2011) 195.
- 11) O. Ostroverkhova, D. G. Cooke, S. Shcherbyna, R. F. Egerton, F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski and J. E. Anthony: *Phys. Rev. B*, **71** (2005) 035204.
- 12) H. A. v. Laarhoven, C. F. J. Flipse, M. Koeberg, M. Bonn, E. Hendry, G. Orlandi, O.D. Jurchescu, T. T. M. Palstra and A. Troisi: *J. Chem. Phys.*, **129** (2008) 044704.
- 13) A. Troisi and G. Orlandi: *Phys. Rev. Lett.*, **96** (2006) 086601.
- 14) J. -F. Chang, T. Sakanoue, Y. Olivier, T. Uemura, M. -B. Dufour-Madec, S. G. Yeates, J. Cornil, J. Takeya, A. Troisi and H. Sirringhaus: *Phys. Rev. Lett.*, **107** (2011) 066601.
- 15) T. Uemura, M. Yamagishi, J. Soeda, Y. Takatsuki, Y. Okada, Y. Nakazawa and J. Takeya: *Phys. Rev. B*, **85** (2012) 035313.
- 16) R. Matsubara, T. Nomura, Y. Sakai, M. Sakai, K. Kudo, Y. Majima and M. Nakamura: *Int. Conf. on Sci. and Technol. of Synthetic Metals 2010*, Kyoto, Japan, 6P-105; R. Matsubara, Y. Sakai, T. Nomura, Y. Majima, M. Sakai, K. Kudo and M. Nakamura (paper in preparation).
- 17) T. Sawabe, K. Okamura, T. Sueyoshi, T. Miyamoto, K. Kudo, N. Ueno and M. Nakamura: *Appl. Phys. A*, **95** (2009) 225.
- 18) T. Fujii, H. Matsui, T. Hasegawa, S. Kuniyoshi, M. Sakai, K. Kudo and M. Nakamura: *IEICE Technical Report, OME2009-76* (2010) 51 [in Japanese].
- 19) S. Yogeve, R. Matsubara, M. Nakamura, U. Zschieschang, H. Klauk and Y. Rosenwaks: *Phys. Rev. Lett.*, **110** (2013) 036803.
- 20) F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski, K. P. H. Lui, J. E. Bullock and J. E. Anthony: *Phys. Rev. Lett.*, **89** (2002) 227403.
- 21) V. K. Thorsmølle, R. D. Averitt, X. Chi, D. J. Hilton, D. L. Smith, A. P. Ramirez and A. J. Taylor: *Appl. Phys. Lett.*, **84** (2004) 891.
- 22) J. Lloyd-Hughes, T. Richards, H. Sirringhaus, E. Castro-Camus, L. M. Herz and M. B. Johnston: *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 112101.
- 23) S. -G. Li, R. Matsubara, T. Matsusue, M. Sakai, K. Kudo and M. Nakamura: *Org. Electron.*, **14** (2013) 1157.
- 24) A. Taflov and S. C. Hagness: *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method, Third Edition* (Artech House, Boston, 2005).
- 25) K. Lee, A. J. Heeger and Y. Cao: *Phys. Rev. B*, **48** (1993) 14884.