
一般セッション(口頭講演)| 電子ペーパー/フレキシブル デバイス/イメージング デバイス/エレクトリック イメージング

[EI] 電子ペーパー／エレクトリック イメージング

Electronic Paper and Electronic Imaging

2018年6月20日(水) 10:30 ~ 11:30 コンファレンスルーム (工学系総合研究棟 2 二階)

[EI-01] 高次配向秩序をもつ液晶と結晶の電子伝導機構は何が異なるのか？ What Is Difference of Electronic Conduction Mechanism between High-ordered Liquid Crystal and Crystal?

*大野 玲¹、飯野 裕明¹、半那 純一¹ (1. 東京工業大学)

*Akira Ohno¹, Hiroaki Iino¹, Jun-ichi Hanna¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

同一の化学構造を持つ有機半導体であっても、構造解析的に結晶相と見なされる高次液晶相の薄膜の移動度は、その値が $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超える結晶薄膜と比べ、約1桁程度小さい。本研究では何故、液晶において結晶のような高速の電子伝導を実現しないのか、量子効果を見ない電子遷移速度を用いた同一のシミュレーションから伝導の違いを議論する。

高次配向秩序をもつ液晶と結晶の電子伝導機構は何が異なるのか？

大野 玲, 飯野 裕明, 半那 純一

東京工業大学 未来産業技術研究所

What is difference of electronic conduction mechanism between high-ordered liquid crystal and crystal ?

Akira Ohno, Hiroaki Iino and Jun-ichi Hanna

Imaging Science and Engineering Research Center, Tokyo Institute of Technology

The mechanism of charge transport in organic semiconductors exhibiting liquid crystalline has been studied comparing with that in the same materials exhibiting crystalline phase. The structural order of smectic E (SmE) phase is a kind of crystalline phase forming herringbone alignment of the aromatic core moiety, while their electronic mobilities are usually lower than those in the crystalline phase. The charge transport in crystalline semiconductor appears as if in the regime of different mechanism of charge transport from those in liquid crystalline one. A decrease in mobility with increasing temperature is generally explained by the band-like models, while an increase in mobility with increasing temperature is explained by Marcus electron transfer theory. In this study, we apply the quantum CT rate proposed by Lin *et al*¹⁾ for our organic semiconductors. The model can explain the negative temperature dependence of mobility without using band-like model. Using the same model for different phase, we can understand why the charge transport of organic semiconductor in SmE phase of liquid crystal causes different behavior of charge transport with lower mobility than that in crystal.

1. 緒言

我々はこれまで、液晶相におけ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 benzothieno benzo thiophene) では、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って、トランジスタを作成したところ、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く高速な動作を実現した。また、低温でのプリンタブルな薄膜の作製が可能で、いったん薄膜が形成されると、高温処理に耐える熱耐性を有するため、工業的なプロセスの観点からも有望な材料として注目されている。²⁾

薄膜形成の前駆体として液晶相を用いるのは、液晶の持つ流動性と自己組織化を利用することで、均一平坦な薄膜作成が印刷によるプロセスを可能とするからである。しかし、前回議論³⁾したように、薄膜形成に利用する液晶相は smecticE 相 (SmE 相) であり、この相は流動性など、液晶としての物性を示す一方で、高い配向・並進秩序性を示しており、構造としては結晶に分類される。また、共役部位の芳香環は、その長軸方向は基板に垂直に配向し、基板に平行な方向に herringbone 構造を形成する。この時の液晶の流動性はアルキル鎖の自由度に由来し^{4,5)} 隣接分子間距離は結晶相とほぼ同等である (Ph-BTBT-10, C10-BTBT において、結晶相における最近

接分子間距離はどちらも $\sim 4.9 \text{ \AA}$ 。これは SmE 相での隣接分子間距離と殆ど同じ値)。したがって SmE 相では、キャリアの輸送を担う共役部位は既に FET におけるチャンネル界面での 2 次元伝導に有利な構造が形成されている。むしろ結晶で動作させるには液晶-結晶相転移時に大きな構造変化を伴わないことが望ましい。(ただし Ph-BTBT-10 等では液晶-結晶相転移において monolayer から bilayer への構造変化が起こる。²⁾)

SmE 相が結晶と大きく異なるのは主にアルキル鎖が融解していること^{4,5)} であって、キャリアの伝導を担う共役部位の秩序性は結晶と殆ど変わらないと考えられる。それにもかかわらず、電子伝導は液晶と結晶で、移動度に大きな差を有する。以前我々は、同じ SmE 相の液晶性有機半導体でも物質によって移動度が異なる原因を明らかにしたが、³⁾それは effective transfer integral⁶⁾ で示されるキャリアの遷移の違いによるのではなく、再配置エネルギーの違いと、エネルギーのディスオーダーの違いによるのであって、分子そのものでなく分子構造の緩和と液晶の構造の乱れに依存していることを示した。

一方で結晶と液晶の移動度の大きな違いは、液晶-結晶相転移時に、移動度が正の活性化型の温度依存性から負のべきに従う温度依存性に変わって電子伝導機構そのものが変化することが考えられる。またアルキル鎖が凍結して秩序が形成され、エネルギーのディスオーダーが消失することが原因とも考えられる。前述のように共役部位の配置、隣接分子間距離の変化は液晶-結晶転移では変化がないので (“face to face” になっている隣接分子の芳香環と

* 〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259 メールボックス J1-2

* 4259 Nagatsuta-cho Midori-ku Yokohama, 226-8503, Japan

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

芳香環との間のなす角の違いによる違いはあることが予想されるが) transfer integral の値において、液晶と結晶で本質的な違いが生ずる積極的な理由は考えられない。

液晶と結晶との伝導機構の違いの起源を明らかにするために、実験によって移動度の温度・電場依存性を解析から示すのは困難である。実験では、液晶においても、室温やそれより高い温度範囲において、また液晶相の狭い温度範囲において、移動度の温度・電場依存性は殆ど現れず、移動度の特性から伝導機構の違いを明らかにすることは困難である。³⁾

2. 目的とモデル式

そこで本研究では結晶と液晶 (SmE 相) の移動度の違いの本質的な原因を探るため、液晶と結晶、両方の伝導機構を、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 quantum CT rate を用いる。^{1,7)}

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

ただし

$$\bar{n}_j = \frac{1}{e^{\hbar\omega_j/k_B T} - 1} \quad (2)$$

で、j 番目の基準振動の分布を示している。また、

$$S_j = \frac{\frac{1}{2}\omega_j^2 \Delta Q_j^2}{\hbar\omega_j} = \frac{\lambda_j}{\hbar\omega_j} \quad (3)$$

はホアン・リー因子である。(1)式は隣接分子の2振動準位間の electron transfer を Fermi の黄金律からスタートして Condon 近似、Plazcek 近似のもと、量子効果をまったく無視しない、一般的に適用できる速度式である。

このとき strong coupling 条件 $\sum_j S_j \gg 1$ において (1)式は Marcus-Levich 式

$$k_{CT} = \frac{|J_{eff}|^2}{\hbar^2} \sqrt{\frac{\pi}{\sum_j \frac{1}{2} S_j \omega_j^2 (2\bar{n}_j + 1)}} \exp\left[-\frac{(\omega_f + \sum_j S_j \omega_j^2)^2}{4 \sum_j \frac{1}{2} S_j \omega_j^2 (2\bar{n}_j + 1)}\right] \quad (4)$$

が導かれる、さらに十分に高温のとき

$$\frac{\hbar\omega_j}{k_B T} \ll 1 \Rightarrow \bar{n}_j \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega_j} \quad (5)$$

を課すと Marcus 式

$$k_{CT} = \frac{|J_{eff}|^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda k_B T}} \exp\left[-\frac{(\lambda + \Delta G)^2}{4\lambda k_B T}\right] \quad (6)$$

が得られる。ただし、再配置エネルギー λ は

$$\lambda = \sum_j \lambda_j = \sum_j \hbar\omega_j S_j \quad (7)$$

のように各基準振動モードの総和であり、 ΔG は両サイトの基底エネルギーの差

$$\Delta G = \hbar\omega_i - \hbar\omega_f - \omega_i E_f + \omega_f E_i \quad (8)$$

としてあらわすことができる。このように(1)式は strong coupling や半古典近似など、条件を課すことで得られるよく知られた量子的、古典的 Marcus 式を導出することができ、どちらも内包していることがわかる。量子効果を無視しないため、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し、結晶状態と液晶状態での電荷輸送機構の違いを議論することにした。

3. モデル分子への適用

本モデルを適用するモデル分子の1例として、フェニルナフタレンの誘導体 8-PNP-O4 について取り上げる。まず、冷却、昇温過程における 8-PNP-O4 の相転移温度について DSC によって測定した実験結果を Table 1 に示す。昇温過程において、この分子の SmE 相の温度範囲は 60°C ~ 125°C であり、60°C 以下は結晶相であった。次に、この分子について、Time-Of-Flight (TOF)法を用いて得られた過渡光電流波形から得られる、キャリアの走行時間から移動度を求めることができる。測定した移動度について、

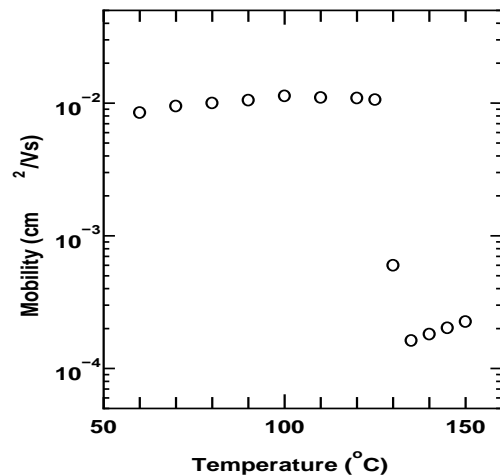


Fig.1 Temperature dependence of mobilities in 8-PNP-O4. Mobilities are obtained from phototransient currents using Time-of-Flight (TOF) technic.

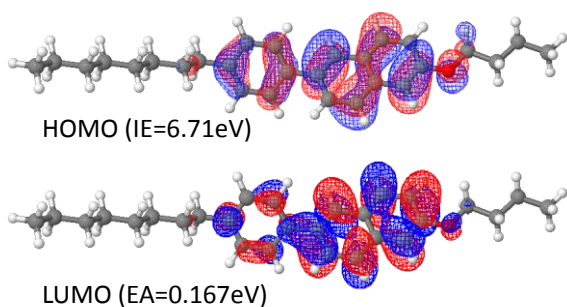


Fig.2 Molecular structure and HOMO/LUMO of 8-PNP-O4. Values are calculated Ionization Energy (IE) and Electron Affinity (EA), respectively.

Table 1 Phase transition temperatures of 8-PNP-O4 measured by DSC

	Phase transition temperatures (°C)
cooling	K - 46 - SmE - 123 - SmA - 129 - Iso
heating	K - 60 - SmE - 125 - SmA - 130 - Iso

その温度依存性を Fig.1 に示す。³⁾ SmE 相においては、移動度の温度依存性は、 $\sim 70^\circ\text{C}$ 前後において若干正の依存性が見えるが、全体として温度依存性がないことが分る。また電場依存性も観測されなかった。60度以下の結晶相については、実験で得られた過度電流波形から有意な走行時間を見出すことができず、移動度は求められなかった。これは結晶に相転移した際、相転移に伴う構造変化で、クラックなど電荷輸送を妨げるグレイン・バウンダリ等が生じて deep trap などを形成したため、電荷輸送が確認できなくなったためと考えられる。

分子構造と HOMO、LUMO の様子を Fig.2 に示す。構造と軌道は量子化学計算ソフト Gaussian09 を用いて、B3LYP/6-311+G(2d,2p) レベルで計算したものである。さらに孤立分子の断熱のイオン化エネルギーと電子親和力、ホールと電子の再配置エネルギーを計算する。導出方法は以前⁸⁾に示したとおりである。Table2 にその結果を示す。比較の為 8-PNP-O4 のみでなく、PNP-O、8-PNP-4、Ph-BTBT-10 の計算結果も示す。イオン化エネルギー(IE)は 6.6-7.2eV 程度である。結晶や液晶では分極エネルギーが加わるので約 1eV 程度小さくなるものと考えられる。再配置エネルギーについては (6) 式で $\Delta G=0\text{eV}$ とおけば分るように分子間で $\lambda/4$ の、隣接分子へのホッピング伝導の活性化エネルギーとして寄与する。8-PNP-O4 は hole については Table 2 にあげた 4 種類の分子の中で再配置エネルギーが最も大きく、約、91meV の活性化エネルギーとなる。全体として若干 electron の再配置エネルギーが hole に比べて大きく

Table 2 Calculated values of Ionization Energy (IE), Electron Affinity (EA) and total reorganization energies.

	IE (eV)	EA (eV)	λ_h (eV)	λ_e (eV)
8-PNP-O4	6.71	0.167	0.363	0.368
PNP-O	7.15	0.197	0.328	0.395
8-PNP-4	6.99	0.222	0.302	0.378
Ph-BTBT-10	6.78	0.538	0.250	0.351

なっている。Ph-BTBT-10 については他の分子に比べて hole の再配置エネルギーが 100meV ほど小さくなっていて、hole の電荷輸送に有利であることが分る。

4. 基準振動モードに対する再配置エネルギー

次に、式(1)をモデル分子に対して適用する為、各基準振動モードに対する再配置エネルギーを求めた。これは Gaussian09 を用いて電荷中性状態とカチオン(アニオン)状態の分子構造をそれぞれ構造最適化し、中性状態とカチオン(アニオン)状態における各原子の平衡位置のずれから、各基準振動モードの再配置エネルギーを求める。計算を簡単にする為、ここでは PNP-O について議論する。この基準振動解析にはシドニー大学の J. R. Reimers 教授による DUSHIN code⁹⁾を用いた。Fig.3 に、PNP-O の hole の再配置エネルギーについて、基準振動解析の結果を示す。Fig.3-(a)はカチオン状態の平衡位置での電荷中性状態のエネルギーから中性状態の平衡位置のエネルギーを引いた再配置エネルギー λ_1 であり、Fig.3-(b)は電荷中性状態の平衡位置でのカチオン状態のエネルギーからカチオン状態の平衡位置のエネルギーを引いた再配置エネルギー λ_2 である。全対称性のナフタレン面内基準振動モードの寄与が大きいが低波数域にナフタレンに対するフェニルのねじれ振動の寄与も大きい。(7)式に示したように各基準モードの総和 $\Sigma\lambda_1 + \Sigma\lambda_2$ が再配置エネルギーである。hole について PNPO を確認すると、Table2 にあるように $\lambda_h=328\text{meV}$ であるのに対し、基準振動解析の結果は $\lambda_h=362\text{meV}$ と大きくなったが、近い値となった。

4. 電荷輸送への再配置エネルギーの寄与

基準振動解析を用いて得たそれぞれの基準振動モードに対する再配置エネルギーの寄与を(1)式に代入し、量子効果を見ない quantum CT rate k_{CT} を求める。ここで有効トランスファー積分は、以前 8-PNP-O4 について分子動力学計算で得た SmE 相での各分子構造の配置を用いて、ZINDO レベルで隣接分子間の有効トランスファー積分の分布を求めており³⁾、その幾何平均値 $|J_{\text{eff}}|=0.0194\text{eV}$ を代入した。その結果を Fig.4 に示す。あわせて Marcus 式と比較

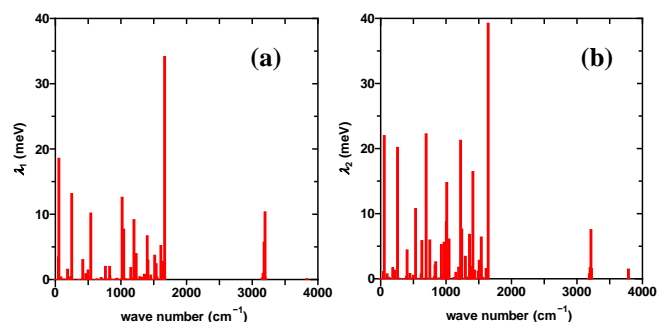


Fig.3 Contribution of the individual vibrational modes to reorganization energies for neutral (λ_1) and cationic (λ_2) molecules of PNP-O

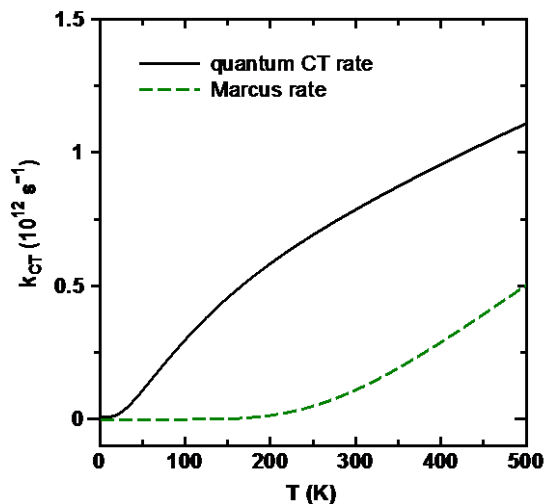


Fig.4 Hole transfer rate for PNP-O dimer as a function of temperature. The quantum rate (solid line) and the classical Marcus rate (dashed line) are compared.

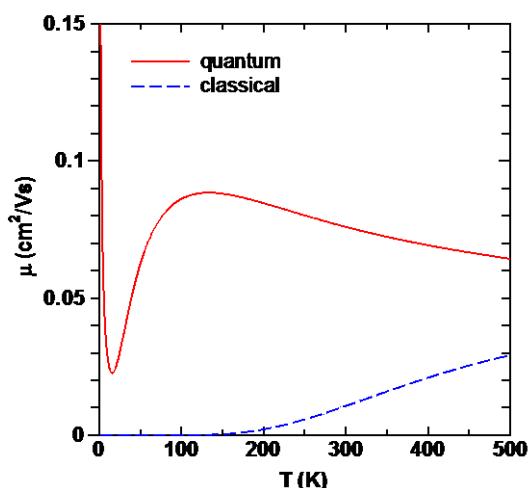


Fig.5 Hole mobilities derived from eq.(9) for PNP-O dimer as a function of temperature. The mobilities are obtained based on the quantum rate (solid line) and on the classical Marcus rate (dashed line).

する。室温以上で quantum CT rate も活性化型に近い形となるが、Marcus 速度式の値より倍以上大きいことが分る。また温度が降下するとき、室温以下の rate の減衰は Marcus 式に比べはるかに緩やかで、活性化型にはならない。トンネル効果による寄与が働いている為と考えられる

さらに隣接分子間距離を $a = 5 \text{ \AA}$ とし、アインシュタインの関係式から

$$\mu = \frac{eD}{k_B T} = \frac{ea^2}{k_B T} k_{CT} \quad (9)$$

を用いて求めた移動度を Fig.5 に示した。Marcus 式では移動度は活性化型であるが quantum CT rate に基づく移動度は室温近辺で移動度の緩やかな負の温度依存性を示す。すなわち、再配置エネルギーを示すような活性化型の伝導はしないことが分る。このことから分るのは量子効果を無視しない場合、室温近辺ではホッピングであっても負の温度依存性を示

し、再配置エネルギーが数百 meV 程度の大きさのときは熱活性化型にはならないことを示している。結晶での伝導はこの状態を示している。

一方で液晶については、室温近辺での温度依存性がない場合や、室温以下で正の温度依存性を示すことになるが、液晶の場合、結晶と見なせる SmE 相でさえアルキル鎖が融解しているなど、ディスオーダーの影響が結晶より大きい。これが液晶での移動度の正の温度依存性の原因と考えられる。ディスオーダーは基底準位の差に導入できるが、これは(8)式より、(1)式の ω_i の部分に導入できる。(9)式ではなく、ディスオーダーを導入してモンテカルロシミュレーションを実行すると、このディスオーダーの寄与がどのように電子伝導を変え、移動度の正の温度依存性にシフトするか、発表時に議論する予定である。

参考文献

- 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, "Ultrafast Dynamics and Spectroscopy of Bacterial Photosynthetic Reaction Centers", *Advances in Chemical Physics*, 121, pp.1-88 (2002).
- 2) H. Iino, T. Usui, and J. Hanna, "Liquid crystals for organic thin-film transistors", *Nature communications*, 6, pp.6828-1-8 (2015).
- 3) A. Ohno, T. Nitta, Y. Takayashiki, H. Iino, and J. Hanna, "Charge Transport of Organic Semiconductor Controlled by Structural Disorder of SmE Liquid Crystal", *Proceedings of Imaging Conference JAPAN 2017*, B-24, (2017) [in Japanese].
- 4) T. Adachi, H. Saitoh, Y. Yamamura, M. Hishida, M. Ueda, S. Ito, K. Saito, "Universality of Molten State of Alkyl Chain in Liquid-Crystalline Mesophases: Smectic E Phase of 6-Alkyl-2-phenylazulene", *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, 86, pp.1022-1027 (2013).
- 5) Y. Yamamura, T. Murakoshi, M. Hishida, K. Saito, "Examination of molecular packing in orthogonal smectic liquid crystal phases: a guide for molecular design of functional smectic phases", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19, pp.25518-25526 (2017).
- 6) E.F. Valeev, V. Coropceanu, D.A. da Silva Filho, S. Salman, and J. Bredas, "Effect of Electronic Polarization on Charge-Transport Parameters in Molecular Organic Semiconductors", 128, pp.9882-9886 (2006).
- 7) Nan, Guangjun, Yang, Xiaodi, Wang, Linjun, Shuai, Zhigang, Zhao, Yi, "Nuclear tunneling effects of charge transport in rubrene, tetracene, and pentacene", *Physical Review B*, 79, pp.115203-1-9 (2009).
- 8) A. Ohno, T. Nitta, Y. Takayashiki, H. Iino, and J. Hanna, "Carrier Transport Properties in Crystal E Phase of Liquid Crystalline Materials", *Proceedings of Imaging Conference JAPAN 2016*, B-29, (2016) [in Japanese].
- 9) J.R. Reimers, "A practical method for the use of curvilinear coordinates in calculations of normal-mode-projected displacements and Duschinsky rotation matrices for large molecules", *Journal of Chemical Physics*, 115, pp.9103-9109 (2001).