

1C01

超伝導 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜におけるコヒーレントフォノンの光学的制御

(分子研¹, 総研大², CREST³, 東工大⁴) ○岡野 泰彬¹, 香月 浩之^{1,2},
中川 佳大^{1,2,3}, 高橋 弘史⁴, 中村 一隆^{3,4}, 大森 賢治^{1,2,3}

【研究の背景】これまで我々のグループでは、物質の量子位相をアト秒レベルで操作するための変調器 (APM: Attosecond Phase Modulator) を開発し、主に孤立分子系でのコヒーレント制御研究を行ってきた。コヒーレント制御とは波としての光の位相を物質の量子波へ転写し制御する技術であり、例えば APM により位相をロックしたレーザーパルス対を用いれば、分子中に二つの電子波束または振動波束を励起しそれぞれの波束の干渉を制御することが可能となる。この APM による波束干渉技術により、気相中の孤立ヨウ素分子に対しアト秒かつピコメートルという極めて高い精度をもった時空間コヒーレント制御を実現している[1]。

一方、近年ではコヒーレント制御を気相以外の様々な環境下で実現するため、レーザー冷却された極低温 ^{87}Rb 原子集団や分子間の相互作用が非常に小さい固体パラ水素、さらには半金属バルク固体などの凝縮系における研究を進めている。原子分子レベルの物質が示す顕著なコヒーレンスが系の複雑化や拡大とともにいかにして失われていくか (デコヒーレンス) は未だよく理解されておらず、デコヒーレンスの観測・制御は凝縮系でのコヒーレント制御研究における重要な研究テーマの一つである。これまで行ってきた半金属バルク固体での実験においては、ビスマス試料中に励起したコヒーレントフォノンを操作することにより結晶の格子振動を2次元空間で制御することに成功している。しかし、これらの実験ではコヒーレントフォノンや電子応答は観測されているものの、電子コヒーレンスについては現状では観測されていない。これは凝縮系が激しいデコヒーレンス環境にあるため、電子コヒーレンス寿命に対し観測レーザーのパルス幅が十分でないことが要因として挙げられる。これまでの実験で用いてきたレーザーのパルス幅は約 30 fs であるが、この電子コヒーレンスにアクセスするためにはより短いパルス光源を用いて励起直後の応答をより詳細に調べる必要がある。

このデコヒーレンスの観測・制御を実現するため、我々は現在、sub-10fs の超短パルスレーザーを導入し固体試料を対象としたコヒーレント制御実験系の開発を行っている。本発表では凝縮系におけるコヒーレント制御に向けた第一段階として、超伝導状態における $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) 薄膜上に誘起したコヒーレントフォノンの制御実験を行ったのでこの概要について紹介する。

【 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 高温超伝導体とコヒーレントフォノン制御】

物質固有のフォノンの振動周期よりも十分に短い超短パルスレーザーを照射すると、物質中に位相の揃ったコヒーレントフォノンを誘起することができる。このコヒーレントフォノンは、複数のレーザーパルスにより時間差をつけてコヒーレントフォノンを誘起することで、位相差のついたフォノン間の干渉効果によりフォノン強度を操作できることが知られている[2]。高温超伝導体である YBCO においても、これまでに、非超伝導状態である室温条件下で二つのコヒーレント光学フォノンモード (Ba および Cu モード) の同時制御が実現されている[3]。これらのコヒーレントフォノンモードと超伝導状態の間には、フォノン強度に大きな変化が見られない Cu モードに対し、Ba モードでは転移温度以下でフォノン強度が急激に増加するなどの相関があることが明らかになっている[3,4]。この様に、フォノンと強くカップリングした超伝導状態下においてフォノン制御を実現することができれば、超伝導

状態の制御に対して何らかの知見を与えることが期待される。本研究では、固体のデコヒーレンスの観測・制御へ向けて開発を進めているコヒーレント制御実験系を用い、超伝導状態の YBCO 試料に対するフォノン制御実証実験へと応用した。

【実験および結果】コヒーレントフォノン制御実験は、ポンプ・コントロール・プローブの手法により行った (図 1)。光源には、中心波長~800 nm、パルス幅 6 fs FWHM で 80 MHz で発振する Ti:Sapphire オシレーターを用いた。出力パルス光はビームスプリッターにより 90:10 の強度比で二つに分岐し、10%をプローブ光として利用した。残りのパルスはマイケルソン型の干渉計により同一特性のパルス対を生成し、ポンプ光およびコントロール光としてそれぞれコヒーレントフォノンの誘起および制御に用いた。試料は MgO 基板上に単結晶成長させた厚さ 500 nm の YBCO 薄膜で、転移温度 ($T_c=88.1$ K) 以下に試料を冷却するためにクライオスタット内に配置した。YBCO 試料上に誘起したコヒーレントフォノンはプローブ光の遅延時間 τ_{probe} に対する反射率変化として観測した。その結果、誘起された Ba および Cu モードは、室温 ($T=296$ K) だけでなく転移温度以下 ($T=78$ K および 8 K) においてもポンプ・コントロール光のパルス間隔 τ_{control} が各モードの振動周期の整数倍もしくは半整数倍の時に選択的にそれぞれ強め合い、もしくは打ち消し合うことを観測し、超伝導状態においてもフォノン制御が可能であることを実証した (図 2)。

発表では具体的な計測系や計測結果とともに、超伝導状態におけるフォノンモードの選択励起について紹介する。

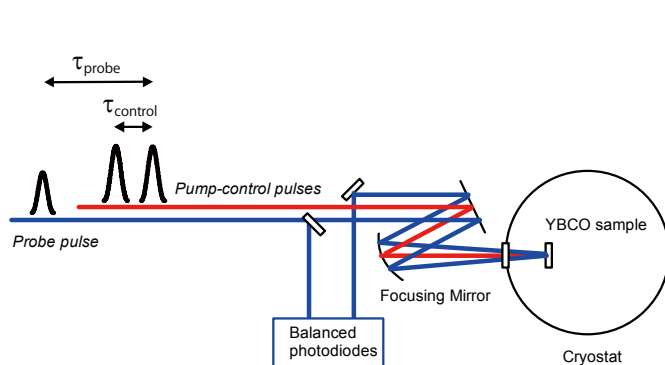


図 1. ポンプ・コントロール・プローブ実験系の概要

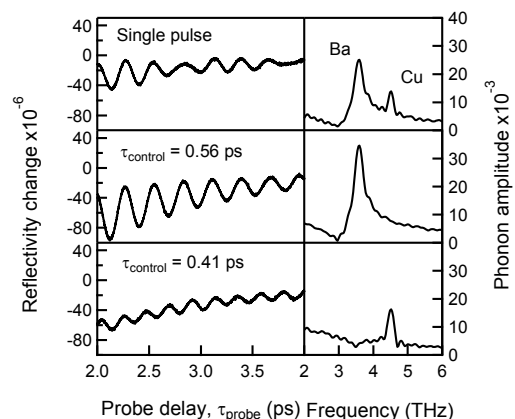


図 2. 超伝導状態 ($T=8$ K) におけるコヒーレントフォノンの選択励起。左側：フォノン信号、右側：フォノンスペクトル。

謝辞

本研究の一部は、分子科学研究所協力研究および応用セラミックス研究所共同利用研究の支援を受けて行われた。

参考文献

- [1] H. Katsuki, and K. Ohmori *et. al.*, Science **311**, 1589 (2006); Phys. Rev. Lett. **102**, 103602 (2009).
- [2] M. Hase *et. al.*, Appl. Phys. Lett. **69**, 2474, (1996).
- [3] H. Takahashi, K. Ohmori and K. G. Nakamura *et. al.*, Solid State Commun. **149**, 1955 (2009).
- [4] W. Albrecht, Th. Kruse and H. Kruz, Phys. Rev. Lett. **69**, 1451 (1992).
- [5] O. V. Misochko, K. Kisoda, K. Sakai, S. Nakashima, Phys. Rev. B **61**, 4305 (2000).

新規透明電極材料 TNO の第一原理計算: ルチル構造でのキャリア補償機構

(東大工) ○神坂 英幸、山下 晃一

TiO₂は安価かつ透明な半導体であり、強い光触媒活性を示す。これに加え2005年には、6% Nb ドープしたアナターゼ型 TiO₂(Ti_{1-x}Nb_xO₂; TNO)に、高い透明性と伝導性が見出された。現在用いられている透明電極材料、酸化インジウムスズ(ITO)は、母物質にレアアトムであるインジウムを含む。TNO の性能は ITO に匹敵しており、TNO は資源枯渇の恐れがない新規透明電極材料として、活発な研究開発が進められている¹。

しかし TNO が持つ電気伝導機構には、今なお不明な点が多い。TNO の結晶構造を、アナターゼ型からルチル型に変更すると(ルチル型 TNO)、低キャリア濃度となって高伝導性が発現しない。TNO 系の伝導機構には、化学量論比も影響している。TNO の伝導性発現には、強い還元的雰囲気が必要なこと、作成後の性能は、O₂ガスもしくはH₂ガスを使ったアニール処理によって可逆的に変化することから、格子間酸素(O_i)や酸素欠損の関与が覗かれる。

これまでに我々は、TNO の XPS 測定結果を、格子間酸素(O_i)や酸素欠損(V_o)と Nb ドープとの相互作用によって説明した²。W ドープしたアナターゼ型 TiO₂のキャリア補償機構を、Nb_{Ti} と V_oからなる複合構造であることを示し³、TNO 中の O_iがルチル構造とアナターゼ構造で、ほぼ共通の性質を持つことを明らかにした⁴。その際、ドープした結晶構造に対し、安定複合体を網羅的かつ系統的に探索する計算機プログラムを開発した。

今回の研究では、開発した手法を使って、アナターゼ型 TNO とルチル型 TNO の違いを調べた。計算手法には GGA+U 法を用い、PW91 汎関数と +U(Ti 3d) = 3.0 eV, +U(Nb 4d) = 4.0 eV を組み合わせた。格子定数には、実験値を用いた。

その結果、ルチル型では Nb_{Ti} - V_o, V_o - V_o 間に引力的相互作用があることが解った。特にルチル型では、複数の 2Nb_{Ti} - V_o 複合構造で、バンドギャップを伴うキャリア補償と、全エネルギー安定化が見られた。こうした振る舞いは、アナターゼ型には見られなかった。

TiO₂中の電子捕捉は、V_oサイト・Ti 3d サイト(ポーラロン形成を伴う)のどちらも、構造の微妙な変化が影響することが知られている。今回の結果から、ルチル型 TNO とアナターゼ型 TNO には、ドーパントや欠損の分布に違いがあると予想され、それがキャリア濃度の大きな差につながっていると推測される。

DFT を使った半導体の計算は、一般にバンド

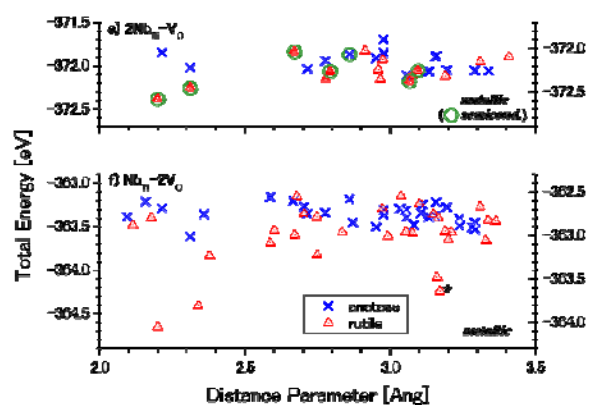


図1:アナターゼとルチル構造をもつ TNO 系での構造サンプリング結果。横軸はドーパント間の距離(広がり)、縦軸は全エネルギー。ルチル型では、複合体生成に伴うエネルギー安定化が見られ、更に複数のルチル型 2Nb_{Ti} - V_o 構造で、キャリア補償(図中の○; semicond.)が生じている。

ギャップが過小評価する。そのため結果の妥当性には注意が必要である。バンドギャップの再現には、ハイブリッド汎関数の利用が効果的で、特に Heyd–Scuseria–Ernzerhof 汎関数 (HSE)は、数々の半導体に対し、実験値のバンドギャップを再現する。Janotti らは、ルチル型 TiO_2 中の V_0 の電子捕捉に対して HSE 汎関数を適用し、ルチル中の孤立 V_0 が電子放出すること、その際には構造のごく僅かな変化が影響することを報告している[5]。

つい最近、Deák らは Nb ドープした TiO_2 の電子構造について HSE 汎関数を用いた計算を報告した[6]。これによると電子は、アナターゼ型では 0.3 eV、ルチル型では 0.7 eV の断熱エネルギー変化を伴って Nb 原子周辺に捕捉される。彼らはこの差をもって、アナターゼ型とルチル型の差を説明したとしている。しかし、彼らの計算したルチル型 TNO では、捕捉準位の電子密度が伸長しており、6%ドープの状況で局所的に電子捕捉するのか疑問が残る。また \mathbf{k} 点サンプリングも、12 倍セルに対し Monkhorst–Pack $2 \times 2 \times 2$ と小さい。

現在は、これらの報告を参考にしつつ、計算結果の検証を行っている。HSE 汎関数の利用には、大幅な計算コストの増大が伴う。そこで generalized Koopman's Theorem (gKT)を指針に、+U パラメータの改訂を行った。Hubbard 項は自己相互作用を含まず、ハイブリッド汎関数と同様な改善が期待できる。汎関数を PBE に変更し、O $2p$ 軌道にも +U(O $2p$) = 5.25 eV を追加した[7]。d 軌道の +U パラメータは、gKT を満たすように決定し、その値はアナターゼ型で +U (Ti $3d$) = 3.40 eV, +U (Nb $4d$) = 6.37 eV、ルチル型で +U (Ti $3d$) = 4.27 eV, +U (Nb $4d$) = 2.60 eV となった。

これら +U パラメータを用いて 8 倍セルを計算すると、+U パラメータ改訂やそれに伴う格子定数変化の影響は小さく、むしろ \mathbf{k} 点サンプリング密度が重要であることが解った。この結果は、計算に必要なパラメータを示すのみならず、不純物準位が十分には孤立せず、周期セル間での連結が残っていることを示唆している。

こうした電子密度の広がり、また状態密度で見たバンドギャップの有無などを手掛かりに、ルチル構造でのキャリア補償機構について、現在、更なる考察を進めている。

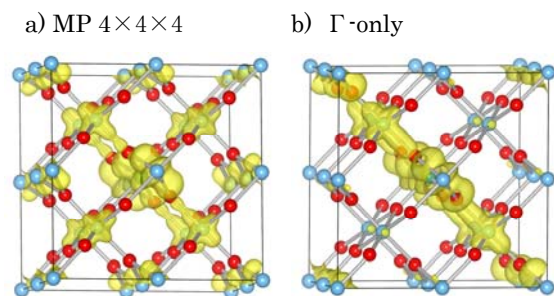


図 2 :MP $4 \times 4 \times 4$ および Γ 点近似 (背景の電子密度は $4 \times 4 \times 4$ で生成) で計算した、Nb 由来の余剰電子の密度。等高面は 0.01 \AA^{-3} 。

References

- [1] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* **86** 252101 (2005).
- [2] H. Kamisaka, T. Suenaga, T. Hitosugi, T. Hasegawa, K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **131**, 034702 (2009).
- [3] H. Kamisaka, T. Suenaga, H. Nakamura, K. Yamashita, *J. Phys. Chem. C* **114**, 12777 (2010).
- [4] H. Kamisaka, K. Yamashita, *J. Phys. Chem. C* **115**, 8265 (2011).
- [5] A. Janotti, J. B. Varley, P. Rinke, N. Umezawa, G. Kresse, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **81**, 085212 (2010).
- [6] P. Deák, B. Aradi, T. Frauenheim, *Phys. Rev. B* **83**, 155207 (2011).
- [7] B. J. Morgan, G. W. Watson, *Phys. Rev. B* **80**, 233102 (2009).

※ 本研究は、文部科学省「元素戦略」プロジェクトとして行われた。

1C03

フロンティア軌道に基づいた分子伝導性の定性的な理解

(九大先導研¹, I²CNER²) ○辻 雄太¹, Aleksandar Staykov², 吉澤 一成^{1,2}

【緒言】 Aviram と Ratner による単一分子デバイスの提案以降、分子エレクトロニクスの分野は急速に発展してきた。単一分子デバイスは近年限界が指摘されつつあるシリコンベースの半導体デバイスにとって代わる次世代のデバイスとして注目を集めており、その実現のために単一分子レベルでの電子輸送物性を明らかにすることは非常に重要な研究課題となっている。現在までに金電極間に架橋された *para*-ベンゼンジチオール (BDT) の分子デバイスが幅広く研究されている。本研究では *para*-BDT と *meta*-BDT の伝導挙動の違いを分子軌道論の観点から議論した。分子ワイヤーにおいて電極とのカップリングを担う硫黄アンカーの接続位置のコンダクタンスに対する影響が見積もられた。

【方法】 近年、フロンティア軌道の位相と振幅から単一分子の電子輸送物性を定性的に予測する規則が提案されている[1, 2]。この規則は分子内での電子の透過確率を記述する 0 次グリーン関数の表式から導出されたものである。0 次グリーン関数をフロンティア軌道における両端の硫黄アンカー上の軌道係数 $C_{L,HOMO(LUMO)}$ ($C_{R,HOMO(LUMO)}$) と軌道エネルギー $\epsilon_{HOMO(LUMO)}$ を用いて展開すると以下ようになる。

$$\frac{C_{L,HOMO}C_{R,HOMO}^*}{E_F - \epsilon_{HOMO} \pm i\eta} + \frac{C_{L,LUMO}C_{R,LUMO}^*}{E_F - \epsilon_{LUMO} \pm i\eta} \quad (1)$$

ここでフェルミエネルギー E_F は HOMO と LUMO の中間にあると仮定されており、分母の符号が第 1 項と第 2 項で異なっていることに注意しなければならない。式(1)の 2 項が強め合い、効果的な電子輸送が起きるためには以下の 2 つの条件を満足する必要がある。(1) アンカー上の分子軌道係数の積の符号が HOMO と LUMO で異なっていなければならない、(2) HOMO と LUMO におけるアンカー上の分子軌道の振幅が大きくなければならない。この規則を BDT の Hückel 分子軌道に適用した。Hückel 法レベルの非平衡グリーン関数法 (NEGF-HMO 法) により電子の透過確率を計算し、フロンティア軌道の位相と振幅に基づいた定性的な予測と比較した。さらに、密度汎関数法 (DFT) による高精度で定量的な計算の結果と比較し、Hückel 法レベルの定性的な伝導性予測の有効性を確認した。

【結果及び考察】 図 1 に *para*-BDT と *meta*-BDT のフロンティア軌道を示す。*para*-BDT は規則を満たしているため、効果的な電子輸送が予測される。一方、*meta*-BDT では二重に縮退した

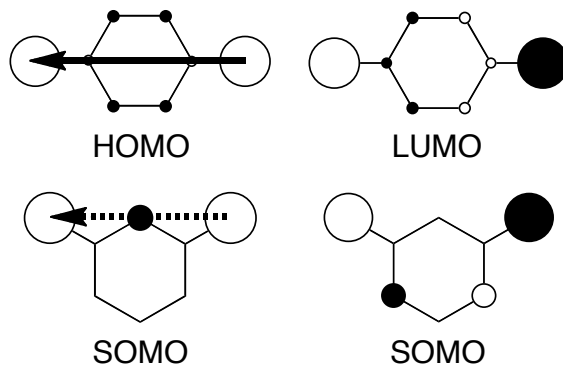


図 1. *para*-BDT および *meta*-BDT のフロンティア軌道.

SOMO が存在するため、規則をそのまま適用することはできない。そこで、0次グリーン関数を以下のように SOMO で展開し、縮退系に対する規則を改めて導出する。

$$\frac{C_{L,SOMO1}C_{R,SOMO1}^*}{E_F - \epsilon_{SOMO1} \pm i\eta} + \frac{C_{L,SOMO2}C_{R,SOMO2}^*}{E_F - \epsilon_{SOMO2} \pm i\eta} \quad (2)$$

ここで分母の符号は式(1)の場合とは異なり、第1項と第2項で同じであるため、効果的な電子輸送が起きるための条件は以下のように修正される。(1) アンカー上の分子軌道係数の積の符号が二重に縮退した SOMO で同じでなければならない、(2) 二重に縮退した SOMO におけるアンカー上の分子軌道の振幅が大きくなければならない[3,4]。この規則を *meta*-BDT の Hückel 分子軌道に適用すると条件(1)が満たされていないため、効果的な電子輸送は予測されない。図2に NEGF-HMO 法による電子の透過確率を示す。フェルミ準位 ($E=0$) 近傍で *meta* 体の透過確率は *para* 体のそれに比べて極めて小さく、フロンティア軌道の位相と振幅に基づいた電子輸送物性の定性的な予測とよく一致していることが分かる。図3に NEGF-DFT 法による電子の透過確率を示す。フェルミ準位近傍で *para* 体の透過確率は *meta* 体のそれに比べて5倍程度大きく、Hückel 法レベルの結果と定性的によく一致している。フロンティア軌道の位相と振幅から分子ワイヤーの電子輸送物性の予測ができることは分子デバイス設計において大変有用な知見を与える。

【参考文献】

- [1] Tada, T.; Yoshizawa, K. *ChemPhysChem* **2002**, 3, 1035.
- [2] Yoshizawa, K.; Tada, T.; Staykov, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9406.
- [3] Tsuji, Y.; Staykov, A.; Yoshizawa, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5955.
- [4] Taniguchi, M.; Tsutsui, M.; Mogi, R.; Sugawara, T.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K.; Kawai, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, ASAP.

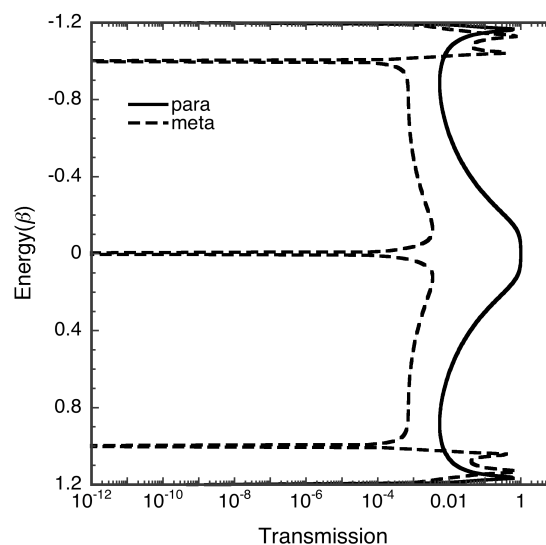


図2. *para*-BDT および *meta*-BDT に対する NEGF-HMO 法による電子の透過確率。

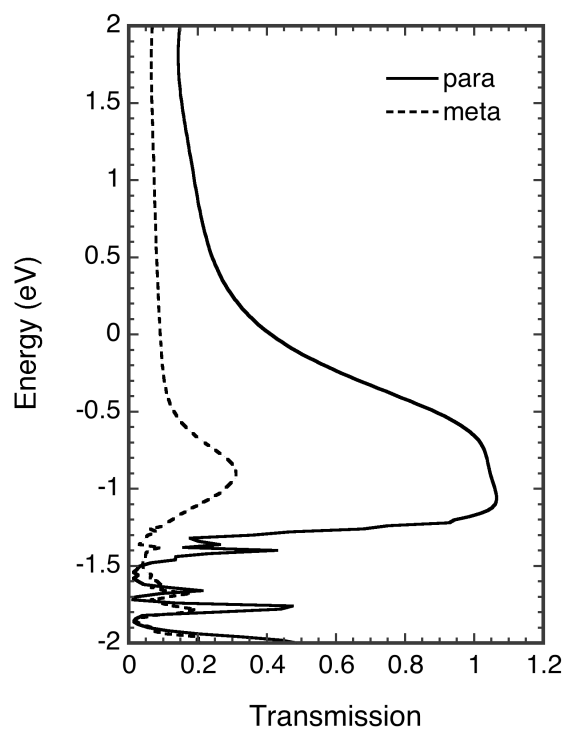


図3. *para*-BDT および *meta*-BDT に対する NEGF-DFT 法による電子の透過確率。

Enhancement of Luminescence Intensity in TMPY/Perylene Co-Single Crystal

(東北大院・理¹, 早大院・工², 東大院・工³) ○Li Jinpeng¹, 高石 慎也¹, 遠藤 勝俊¹, 山下 正廣¹, 竹延 大志², 澤部 宏輔², 岩佐 義宏³

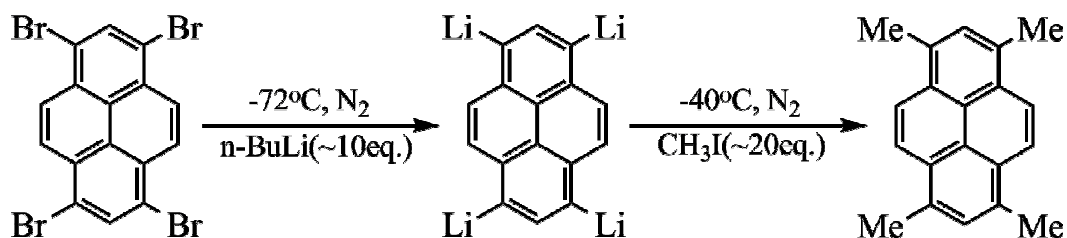
【Introduction】

Recently, organic light-emitting field-effect transistors (o-LEFETs) are of interest both for recombination physics which offers a promising route for understanding the current-driven organic lasers. To make high performance OLEFET, it is essential to coping with two factors: (1) Ambipolar property with high carrier mobility. (2) High luminescence quantum yield. However, it is quite difficult to combine the two factors because the high mobility often needs strong molecular packing, but strong packing structures lead to increasing non-radiative decay paths for excitons, which cause the devices exhibit low quantum yield. One promising way to overcome this contradiction is introducing the host-guest system which wide gaped host and narrow gaped guest play a role of carrier transport and luminescence center, respectively.

In this paper, a new molecule 1, 3, 6, 8-tetramethylpyrene (TMPy), which has the similar shape to the renowned luminescence material perylene, has been successfully synthesized. We use perylene as the narrower HOMO-LUMO gaped guest materials to dope into the wider gaped host TMPY single crystals. luminescence properties of doped single crystals with different percentages had been characterized. From the luminescence spectra, we can find the luminescence performance is significant enhanced, and amplified spontaneous emission(ASE) has been observed from the side edge of the doped crystal.

【Experiment】

Synthesis scheme of TMPY:



The mixed co-crystals were made by physical vapor transportation in sealed pyrex tube. We successfully get the crystal structure of pure TMPY and co-crystal (Perylene 12.8%).

For investigating the luminescence performance, we measure the absorption spectra and emission spectra of pure TMPY and co-single crystals with different percentage. The ASE

experiments had been measured with 5% doped co-single crystal, which has the highest quantum yield. The FET performance of pure TMPY had also been checked.

【Results and Discussion】

Both TMPY and Co-single crystal have the typical herringbone structure, and the cell parameters are not dramatically changed between pure TMPY and co-crystal. Since TMPY has the similar shape as the perylene, this reduces the mismatch in the crystal lattice. The absorption spectra showed that the energy is mainly absorbed by TMPY molecules in co-crystal.

We measured the emission spectra of doped co-crystal with different perylene ratios. There is no emission from the TMPY molecules but only emission from the perylene molecules. This result convinces that there is an effective energy transfer from the TMPY to perylene. From the photoluminescence (PL) quantum yields of different ratios co-crystal, we can find the luminescence efficiency is significantly enhanced ($\sim 80\%$) compared with pure TMPY ($\sim 5\%$) as shown in Figure 1. By analyzing the full width at half maximum (FWHM) of pumped doped crystal, we find the amplified spontaneous emission has happened (Figure 2). To get the transport properties of TMPY, we fabricated the FET devices of the TMPY single crystal. During the operation, we only observed p-typed characteristics. The mobility is as good as $0.26 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

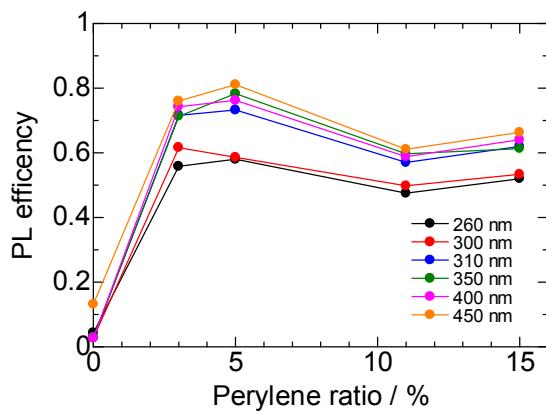


Figure 1 PL quantum efficiency of TMPY/perylene co-single crystals.

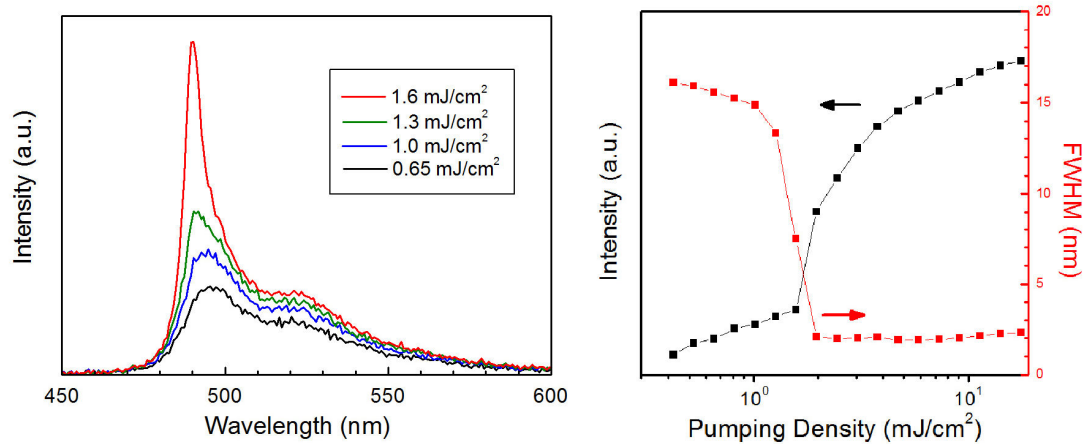


Figure 2 Laser-pumped emission spectra and ASE analysis of 5% doped co-single crystal.

スピロフルオレン薄膜における分子配向制御

(九大 OPERA,¹ 九州先端研,² 九大 CFC³)○小簗剛,¹ 野村洸子,¹ 八尋正幸,^{1,2} 安達千波矢^{1,2,3}

【序】我々は、有機半導体レーザーを含む有機光電子素子の研究を行っている。図 1 に示す新規に合成した 3 つのスピロフルオレン誘導体は、低い Amplified Spontaneous Emission (ASE) 閾値を示すことから、本研究課題におけるキーマテリアルとなる可能性を秘めている。過去に我々は、これらの化合物の蒸着膜における ASE 閾値が、高温で製膜した薄膜に比べて、室温で製膜した薄膜では低いことを見出した。¹ 最近の研究から、このことは、分子配向が製膜温度に依存するためであることが分かってきており、現在、ASE 閾値低下のための分子配向制御に着手している。

ところで、これらスピロフルオレンのような棒状分子からなるアモルファス薄膜を蒸着法により製膜した場合、低い製膜温度において分子は基板に対して平行に配向し、高い製膜温度ではランダム化することが知られている。² しかしながら、分子配向が製膜温度に依存する機構については、まだ不明瞭な点が多い。そこで今回我々は、分光エリプソメトリーを用いて、蒸着膜における分子配向と温度の関係を調べた。

【分子配向の蒸着温度依存性】 薄膜中の分子の配向状態を調べるために、分光エリプソメトリーの測定を行い、得られた結果について 1 軸配向を仮定して解析を行った。図 2b に各材料で得られた分子配向角 θ の基板温度依存性を示す。ここに、 θ は基板法線と遷移双極子がなす平均の角度であり (図 2a)、フルオレン分子長軸方向の平均的な配向を表す。SFBDDPA では、298K のとき $\theta = 70.2^\circ$ であり分子は基板に対して平行に配向することが分かる。蒸着中の基板温度が高い場合、324K から θ の値が小さくなり、381K では $\theta = 54^\circ$ 程度になった。この角度はマジックアングルと呼ばれ、分子が薄膜内でランダムに配向していることを示唆する。BHBPSF でも同じ傾向が見られたが、ランダム化は SFBDDPA よりも低い 320K で起こることが分かった。他方、SFP-Cz 薄膜では、分子配向角の製膜温度依存性は弱く、306-383K の温度領域で、 $\theta \sim 70^\circ$ 程度であり、分子はこの温度範囲で基板に対して平行配向していることが明らかになった。

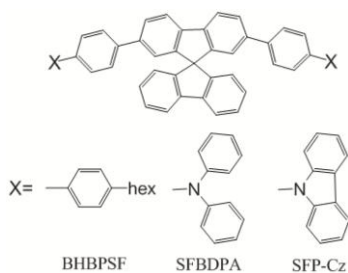
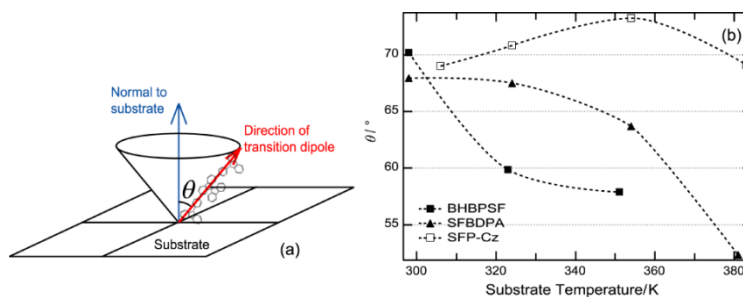


図 1 分子構造.

図 2 (a) 基板上の分子における配向角 θ の定義. (b) θ の基板温度依存性.

【分子配向の動的挙動解析】 過去に我々のグループは、高い製膜温度における分子配向のランダム化が、分子の集団的な移動による凝集状態の形成に起因する可能性を報告した。² 実際、DSC 測定により調べた BHBPSF と SFBDDPA の T_g は、それぞれ 346K と 432K であり、熱した基板の上に材料を蒸着した場合、BHBPSFの方がSFBDDPAよりもランダム化が起こりやすい結果と一致する(図 2b)。しかしながら、図 2b を見ると、分子のランダム化が起こる温度は T_g よりも低い。この原因を調べるために、In-situ エリプソメトリー測定と Graded model による解析を用いることで、基板加熱時に分子配向のランダム化が起こる過程を調べた。

BHBPSF および SFBDDPA 薄膜を 50 nm の膜厚で Si 基板上に製膜した後、2 K/min の昇温速度でそれぞれ 353K および 433K まで基板を加熱し、60°の入射角で分光エリプソメトリーの同時測定を行った。図 3 に基板加熱前後で得られた屈折率と消衰係数のスペクトルを示す。この結果から、両方の薄膜における分子配向は、アニール処理によって平行配向からランダム配向へと変化することが分かる。図 4 は、ランダムに配向している分子の割合が時間に対してどのように変化するかを示す。この結果を見ると、BHBPSF および SFBDDPA 薄膜表面では、それぞれ 338 K および 405K で 50%の分子がランダム化している。一方で、薄膜/基板界面においては、これよりも高い温度でランダム化が始まり (346K [BHBPSF], 422K [SFBDDPA]), 膜全体の分子配向が等方的になる温度は、それぞれの材料の T_g と大体同じ程度の 351K (BHBPSF), 432K (SFBDDPA) であることが明らかになった。この結果から、熱した基板上に材料を蒸着した場合に、 T_g よりも低い温度で分子配向のランダム化が起こることは、バルクに比べて薄膜表面で分子配向のランダム化が起こりやすいことに起因することを見出した。

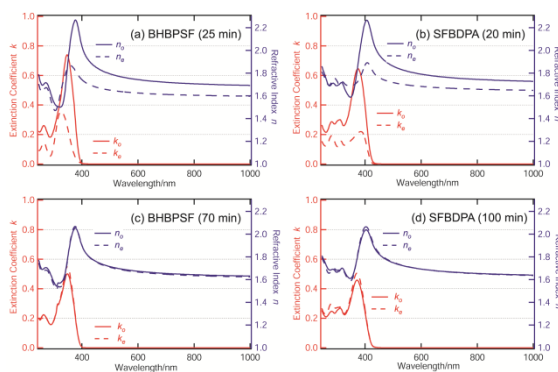


図 3 アニール前 [(a)BHBPSF, (b) SFBDDPA] とアニール後 [(c) BHBPSF, (d) SFBDDPA] における n と k のスペクトル。

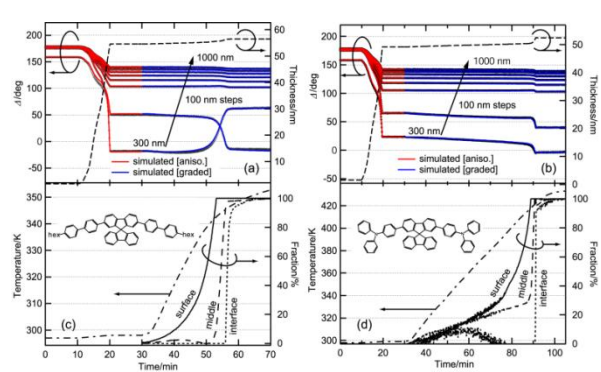


図 4 エリプソメトリー角 Δ と膜厚[(a) BHBPSF, (b) SFBDDPA] および薄膜表面・中央・薄膜/基板界面におけるランダム化された分子の割合と薄膜の温度の時間変化 [(c) BHBPSF, (d) SFBDDPA].

【謝辞】

本研究は、総合科学技術会議により制度設計された最先端研究開発支援プログラムにより、日本学術振興会を通して助成されたものである。

【参考文献】

1. T. Komino et al., in preparation.
2. D. Yokoyama et al., *Adv. Funct. Mater.* **20**, 386 (2010).

分子クラスター電池におけるキャパシタ効果の解明

(名大院理¹・ミュンスター大²・名大物国セ³・CREST⁴)○吉川浩史¹・王恒¹・河崎直也¹・Hellmut Eckert²・阿波賀邦夫^{3,4}

【緒言】近年、地球規模での環境問題などから新しいエネルギー材料の開発が求められている。例えば、電気自動車用の高エネルギー・高密度型 2 次電池は実用化されつつあるが、容量および充電時間についてはさらなる高性能な電池の開発が望まれる。ごく最近我々は、高容量かつ急速充電可能な電池の開発を目的に、1 分子で多段階・多電子の酸化還元をする Mn12 クラスター(Mn₁₂O₁₂(RCOO)₁₆(H₂O)₄, R = CH₃, C₆H₆ etc.) を正極活物質とした分子クラスター電池 (Molecular Cluster Battery, MCB) を作製し(図 1)、従来のリチウムイオン電池 (約 150 Ah/kg) よりも高い容量 (約 200 Ah/kg) を示すことを報告した(図 2)。^[1] この高容量の要因を明らかにするため、正極材料の *in situ* Mn K-edge XAFS 測定を行ったところ、充放電過程の 4.0 - 2.8 V の電圧範囲において、[Mn12]⁰ ⇌ [Mn12]⁸ という約 8 電子の酸化還元反応が起きており、これによって実容量の約半分である 100 Ah/kg を説明できることが分かった。^{[2], [3]} しかしながら、残りの 100 Ah/kg については電気二重層(EDL)キャパシタの寄与が考えられるものの、詳細については不明であった。そこで本研究では、Mn12-MCB のサイクリックボルタンメトリー (CV) 及び正極の ⁷Li 固体 MAS NMR を測定することによって、このキャパシタ効果の可能性について検討した。

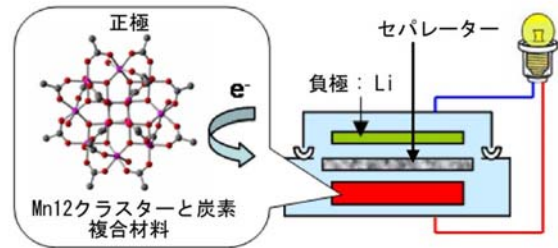


図 1、分子クラスター電池

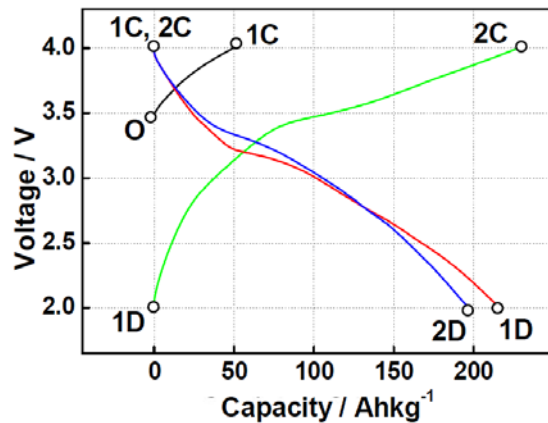


図 2、Mn12-MCB の充放電曲線 (O: 測定前、1C: 1 回目充電後、1D: 1 回目放電後、2C: 2 回目充電後、2D: 2 回目放電後、黒、赤 : 1 回目充放電曲線、緑、青 : 2 回目充放電曲線)

【実験】正極材料に Mn12 クラスターとカーボンブラックからなる混合物を、負極に Li 金属を用い、1 M LiPF₆ の電解質溶液を含むコインセル電池を作成した。ポテンショスタットを用いて、掃引速度 1 mV/s でコインセル電池の CV 測定を行った。次に、⁷Li 固体 MAS NMR 測定のため、電流値 0.1 mA、電圧範囲 2.0 - 4.0 V の条件でコインセル電池の充放電をおこない(図 2)、途中の様々な電位で測定を止めた後、正極を取り出してサンプルとした。なお、測定は Bruker 500 MHz 固体 NMR 装置を用いて行った。

【結果と考察】図 3(a)は、電圧範囲 1.8 - 4.0 V で測定したコインセル電池の CV である。3.0 V 以上では電流値の顕著な上昇が観測されることから、活物質の酸化還元由来する電気化学反応の存在が示唆される。このことは、2.8 - 4.0 V で Mn12 が 8 電子の酸化還元を示すという *in situ* XAFS の結果と一致している。一方で、3.0 V 以下では電流値はほぼ一定であった。1.8 - 3.0 V の電圧範

囲で CV を測定したところ、図 3(b)のように、EDL キャパシタンスに特徴的な長方形に近い波形が確認できた。このボルタモグラムより計算されるキャパシタンスの値は、金属イオンの酸化還元で説明できない残り半分の電池容量 100 Ah/kg とほぼ一致した。

次に、EDL の形成機構について検討するため、様々な電位で充放電測定を止めた電池の正極に対して ^7Li 固体 MAS NMR を測定した。充放電測定前、1 回目充電後(4 V)、1 回目放電過程の 3.3、2.8、2.0 V、2 回目充電過程の 2.5、3.1、4.0 V、2 回目放電過程の 3.3、2.8、2.0 V で充放電測定を止めた電池の正極計 11 個を NMR 測定に用いた。得られた各 NMR スペクトルのピークを解析し、正極反応に関与している ^7Li ピークの半値幅をプロットしたところ、図 4 のように、半値幅は放電過程で大きく、充電過程で小さくなった。これは、放電過程で Li^+ の動きが遅くなることを意味しており、 Li^+ が Mn12 に近接して $[\text{Mn12}]^{\delta}$ との静電的相互作用により動きが制限されたためであると考えられる。一方で、充電状態では Li^+ は Mn12 から離れた位置に存在し、その動きに制限はない。

In situ XAFS 及び上記の結果を考慮すると、図 5 のような EDL 形成機構が提案される。まず、放電過程において $[\text{Mn12}]^0$ が $[\text{Mn12}]^{\delta}$ に還元される(図 5(a))。それに伴い、 Li^+ が $[\text{Mn12}]^{\delta}$ 付近にトラップされ(図 5(b))、最終的にカーボンブラック電極上に蓄積される負電荷との間で EDL を形成すると考えられる(図 5(c))。このように、 Mn12 -MCB では、 Mn イオンの酸化還元と EDL キャパシタ効果の 2 つの寄与が高容量の原因であると結論された。EDL キャパシタとの共存はあまり見られない現象であり、MCB が高エネルギー型電池として有望であることを示す。

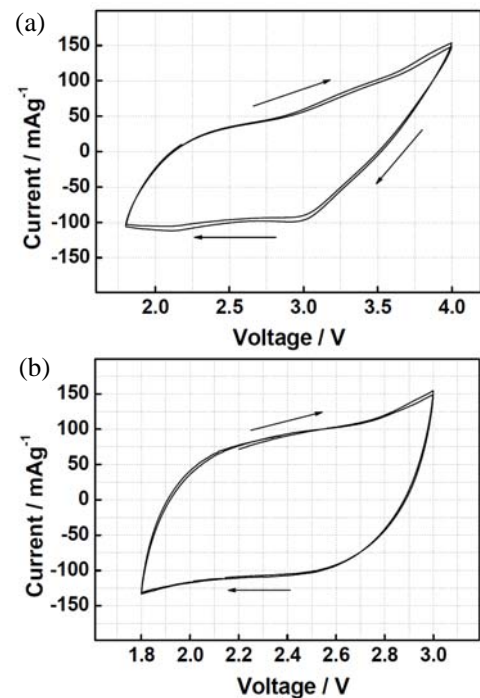


図 3、Mn12-MCB の電圧範囲(a) 1.8–4.0 V、(b) 1.8–3.0 V での CV (電圧は vs. Li)

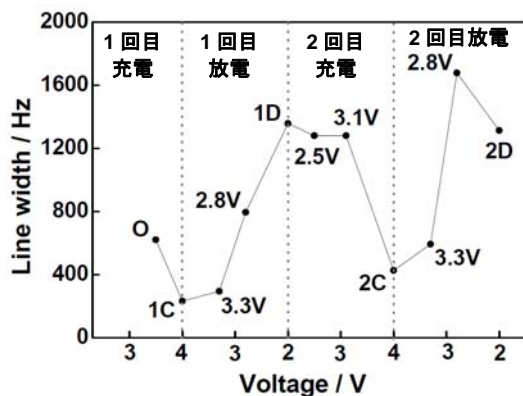


図 4、充放電過程における Mn12-MCB 正極の ^7Li MAS NMR スペクトルの半値幅変化

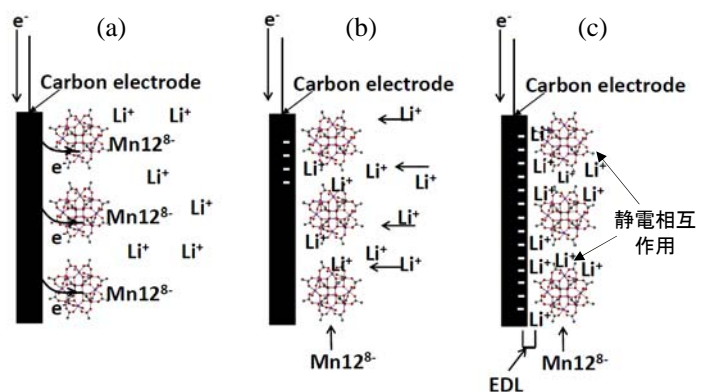


図 5、Mn12-MCB の正極における EDL 形成機構

[1]Yoshikawa, H.; Kazama, C.; Awaga, K.; Satoh M.; Wada, J. *Chem. Commun.* **2007**, 43, 3169-3170.

[2]Yoshikawa, H.; Hamanaka, S.; Miyoshi, Y.; Kondo, Y.; Shigematsu, S.; Akutagawa, N.; Sato, M.; Yokoyama, T.; Awaga, K. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 9057-9059

[3]Wang, H.; Hamanaka, S.; Yokoyama, T.; Yoshikawa, H.; Awaga, K. *Chem. Asian. J.* **2011**, 6, 1074-1079.

分子結晶表面への結晶接触型キャリアドーピング

(北大院・理¹、北大院・総化²、JST-CREST³)

○高橋 幸裕^{1,3}、早川 溪²、中川 裕貴²、横倉 聖也²、
長谷川 裕之³、稲辺 保^{2,3}

【序】

電子供与性分子 TTF と電子受容性分子 TCNQ は、有機溶媒中で混合することで電荷移動錯体 TTF-TCNQ となり、結晶中で部分的に電荷移動した TTF と TCNQ がそれぞれ 1 次元伝導カラムを形成する。その結果、本物質は室温で 300 S cm^{-1} という高い電気伝導度と金属的な輸送特性を示すことが広く知られている。しかしながら近年、中性の TTF 単結晶と中性の TCNQ 結晶の接触界面においても金属的な輸送特性が発現するとの報告がなされ [1]、基礎科学や産業の分野においても注目を集めている。これまでに我々は、この測定の実現性を確認し、そのメカニズムの解明に向けた様々な実験を行ってきた。その結果、図 1 に示すように、TTF 単結晶と TCNQ 単結晶の接触界面には、長さ $100 \sim 500 \text{ nm}$ 、幅 $20 \sim 100 \text{ nm}$ の電荷移動錯体 TTF-TCNQ 結晶が成長していることが AFM 像より明らかとなった (図 1 左)。しかしながら、図からも明らかなように TCNQ 結晶表面に成長した TTF-TCNQ ナノ結晶は、結晶間のネットワークを持たず、この TTF-TCNQ 結晶のみが高伝導化の起源ではないことが示唆された。そこでラマン分光により、この表面をより詳細に解析したところ TCNQ⁻¹ ラジカルの存在が確認され、TTF 結晶と TCNQ 結晶接触界面における金属的な挙動は、界面に成長する TTF-TCNQ ナノ結晶と中性 TCNQ 結晶表面に生成した TCNQ⁻¹ によるものであることを明らかにした。

ここで我々は、前者の現象に注目した。TTF 接触により、TCNQ 結晶表面に TTF-TCNQ ナノ結晶が成長することは、TTF 分子が TCNQ 結晶表面から TCNQ 分子を引き抜いていることを示唆している。つまりドナー分子とアクセプター分子からなる電荷移動錯体結晶表面に TTF 分子を接触させることで、その結晶表面に①TTF をドナーとしたナノサイズの電荷移動錯体結晶と、②TTF にアクセプター分子が引き抜かれることでドーピングされた電荷移動錯体表面が得られることが期待できる (図 1 右)。

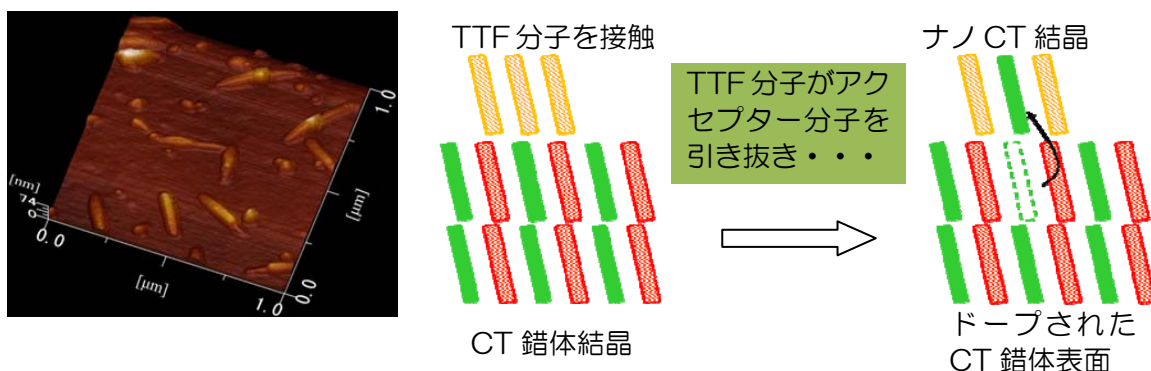


図 1 TTF 結晶を接触させた TCNQ 結晶表面 (左) と電荷移動錯体上に TTF 結晶を接触させた際の電荷移動錯体結晶の表面状態の模式図 (右)

【実験・考察】

まず①の TTF 分子と接触させ、表面にナノサイズの電荷移動錯体結晶を成長させる試みとして、TCNQ を構成分子とする電荷移動錯体 Anthracene-TCNQ を用いた。本錯体は非常に弱い電荷移動相互作用で錯形成した交互積層型の錯体でありCTギャップは1.5 eV、常温で比抵抗が1 GΩ cm 以上の絶縁体である。本錯体に TTF を接触させたところ、表面の面抵抗は、20 kΩ/sq まで低抵抗化した。ラマン分光とAFM 測定により、接触表面の状態を解析したところ、Anthracene-TCNQ 単結晶上に長さ20~30 nm の TTF-TCNQ の針状微結晶が並行に成長していることが確認された。更に、このようにして得られた TTF-TCNQ ナノ結晶の電気伝導度の温度依存性は、バルクのものとは異なる挙動を示していた。

次に②のドーパされた電荷移動錯体結晶表面の作製を目的とした実験では、有機モット絶縁体である ET-F₂TCNQ を用いた。この錯体は、構成分子である ET 分子の強い side-by-side 相互作用により伝導バンドが、1/2 の占有率で絶縁化(0.2 MΩ cm)した錯体である[2]。ここで、本錯体に TTF を接触させることで、結晶表面に TTF-F₂TCNQ が成長すると予想されるが、この TTF-F₂TCNQ も完全電荷移動した絶縁体(2 MΩ cm)であることを注記しておく。TTF 結晶を ET-F₂TCNQ 単結晶表面に接触させた際の写真を図2(上)に示した。

TTF 結晶の接触前後では、TTF を接触させた部分のみが変色し、表面の粗さも増していた。この変色は、TTF-F₂TCNQ 微結晶がモット絶縁体結晶表面に成長したものである。ここで直流2端子法により TTF 結晶と接触をしていない部分と接触をしていた部分の面抵抗を測定したところ、前者の面抵抗は、約 200kΩ/sq であったのに対し、接触後の面抵抗は約 5kΩ/sq と2桁近く低抵抗化することが確認された。モット絶縁体上に比抵抗 2 MΩ cm の TTF-F₂TCNQ を成長させることで、このような低抵抗化が生じるメカニズムは、ラマン分光により明らかになった(図2下)。図から明らかのように TTF 結晶の接触後では、ET-F₂TCNQ 表面に TTF-F₂TCNQ に由来するピークと共に中性の ET⁰ のピークが観測された。つまり ET-F₂TCNQ 結晶表面は、TTF の接触により部分的に F₂TCNQ⁻¹ が引き抜かれ、(ET⁺¹)_{1-x}(ET⁰)_x(F₂TCNQ⁻¹)_{1-x} の状態になっていることが明らかになり、ET⁰ の注入がこの低抵抗化の起源であると考えられる。本講演では、TTF を接触させた電荷移動錯体結晶表面の電子状態とその輸送特性について詳細に議論する。

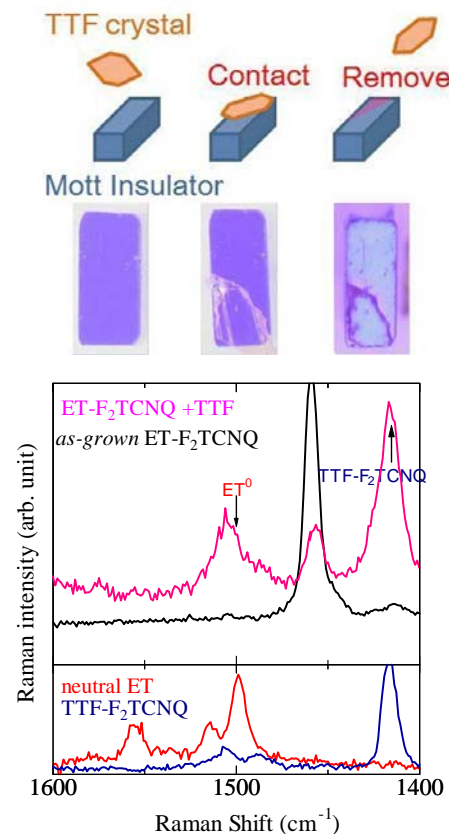


図2 TTF を接触させた ET-F₂TCNQ 結晶表面の写真(上)と接触部分のラマンスペクトル(下)

[1] H. Alves, and A. F. Morpurgo, *et al.*, *Nature Mater.*, **7**, 574-580, (2008).

[2] T. Hasegawa, *et. al.*, *Solid State Commun.*, **103**, 489-493 (1997).

光 CELIV 法を用いたトラップ密度関数の直接決定

(東大物性研) ○田島裕之、安井基陽

有機薄膜デバイスにおいては、「移動度」がしばしば議論されるが、作成法、実験法により「移動度」はしばしば変化し、必ずしも物性量（物質固有のパラメータ）として議論できるかどうかは定かではない。これは、多くの「移動度」測定法で無視されている電荷トラップの影響が現実には大きいためと考えられる。このような問題に挑むために、ITO/PEDOT:PSS/P3Ht:PCBM/Al の試料を用いて 210K から 1.6K の広い温度領域にわたって、光 CELIV (Charge extraction by linearly increasing voltage) 法の実験を行った。

図 1 に光 CELIV 法の原理図を示す。この実験では、光キャリアをパルス光照射することにより生成し、遅延時間 t_d 後に逆バイアスにより抽出する。暗状態では、試料は単純なコンデンサーとして動作するため、ステップ型の変位電流が観測されるだけであるが、パルス光照射があるときは、それに CELIV シグナルが重畳する。G. Juška らによれば[1]、CELIV シグナルのピークとなる時間 t_{max} から

$$\mu = \frac{2a^2}{3At_{max}^2 \left[1 + 0.36 \frac{\Delta J}{J(0)} \right]} \quad (1)$$

の式により、mobility を求めることができる。ただし a は電極間距離、 A は $A = dV/dt$ で与えられる電圧印加速度、 $\Delta J/J(0)$ は $t=0$ のときの電流 $J(0)$ と CELIV シグナルによる電流増加 ΔJ との比、である。

図 2a, b に低温における実測の CELIV シグナルを示す。(1)式によれば CELIV シグナルのピ

ークは電圧表示で、おおよそ $V_{max} = At_{max} \propto \sqrt{A/\mu}$ になるような A (電圧上昇速度) 依存性を持つはずである。この関係は高温においてはおおよそ満たされているように見えるが、極低温においてはかなりずれることがわかった。特に、30 K 以下では、CELIV シグナルのピークは電圧により決まり、 A にはほとんどよらない。

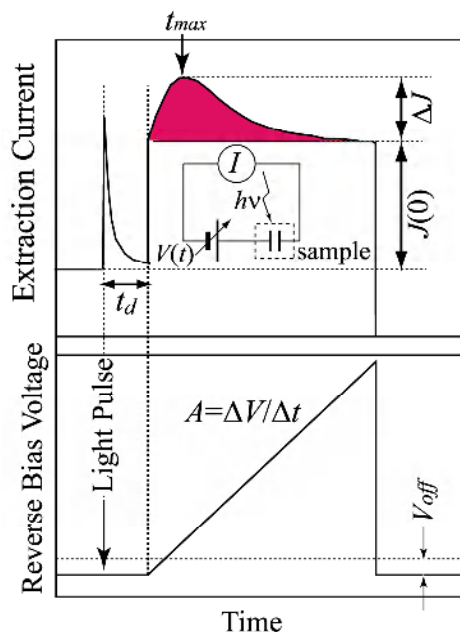


図 1 光 CELIV 法の模式図

t_d , A , V_{off} の各パラメータは、遅延時間、電圧上昇速度、オフセット電圧をあらわす。上の絵のステップ関数に重畳した"こぶ"の部分が CELIV シグナルに相当する。

一連のデータを解析するために、CELIV シグナルが強電界のもとで、トラップから脱出するキャリアを反映するという新しいモデルを考案した。このモデルでは、強電界下においては、活性化エネルギーが Poole-Frenkel 効果により減少すると仮定する。また光キャリア生成によるポテンシャルのゆがみを無視し、電場が一様と仮定する。これら一連の仮定のもとでは、CELIV シグナルは簡単な計算により

$$J/A = \frac{1}{AS} \frac{dQ}{dt} = -\int e\rho(\varepsilon) \frac{df(\varepsilon, F)}{dF} d\varepsilon \quad (2)$$

$$X = \frac{a}{A\tau_0} \left(\frac{2F^{0.5}kT}{\beta} - \frac{2k^2T^2}{\beta^2} \right) \exp\left(\frac{-\varepsilon + \beta F^{1/2}}{kT}\right) + \frac{a}{A\tau_0} \left(\frac{2k^2T^2}{\beta^2} \right) \exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right) \quad (3)$$

$$f = \exp(-X) \quad (4)$$

とあらわされる[2]。ここで $\rho(\varepsilon)$ はトラップ分布関数、 β は Poole-Frenkel のパラメータ、 τ_0 はフィッティングパラメータである。この式は $T \rightarrow 0$ の時は、

$$\frac{J}{A} = \frac{e\beta F^{-1/2}}{2} \rho(\beta F^{1/2}) \quad (5)$$

と特に単純になる。これは極低温では熱によるキャリアのトラップからの脱出が抑えられ、電場によるトラップからの脱出が支配的になるからである。したがって β が求められれば、極低温の CELIV シグナルから直接トラップ関数を求めることができる。 β と τ_0 の値は CELIV シグナルの温度変化を調べることにより、求めることができる。以上の考察に基づいて、データを詳細に解析した結果、図 2d に示すようなトラップ密度関数を得た。また解析で得た CELIV シグナルの温度変化を図 2c に示す。

図 2c の結果は、定性的には実験結果をよく反映している。特に注目すべきは、極低温では CELIV シグナルが A 依存性を示さないのに対して、高温では A 依存性を示すようになる点である。また興味深いことに、実験で得られたトラップ分布関数はほぼガウス関数で再現されることがわかる。

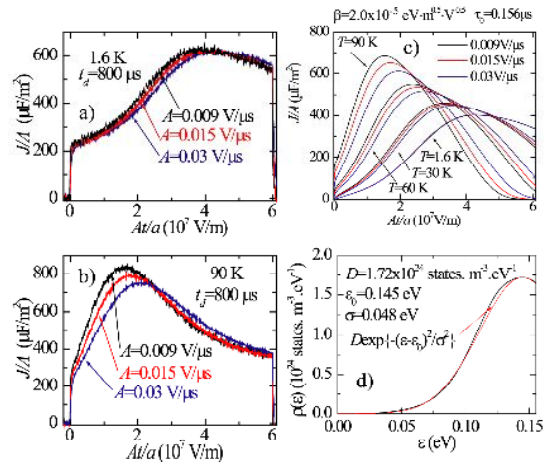


図 2 (a,b) 1.6K および 90K における実測の光 CELIV シグナル。1.6K のデータは、このプロットでは A 依存性をほとんど示さない。

(c) (2)-(4)式により計算で求めた CELIV シグナルの温度依存性

(d) 解析で得た実測のトラップ分布関数。この分布関数は Gauss 関数でほぼあらわされる。

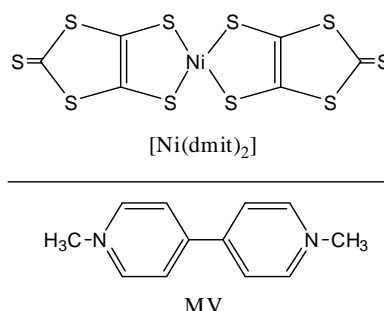
参考文献

- [1] G. Juška et al, *Phys. Rev. B*, **62**, R16235 (2000).
- [2] H. Tajima and M. Yasui, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **80**, 063705 (2011).

光誘起酸化還元特性を持つ電荷移動錯体の輸送特性

(北大院・総化¹、北大院・理²、JST-CREST³、愛媛大院・理工⁴)○高野 崇廣¹、高橋 幸裕^{2,3}、稲辺 保^{2,3}、内藤 俊雄⁴

本研究では、光誘起酸化還元特性を持つ電荷移動錯体において、光照射前後でキャリアの輸送特性にどのような変化が生じるのか調査してきた。まず、我々が注目した物質は MV[Ni(dmit)₂]₂ である。MV[Ni(dmit)₂]₂ は光誘起酸化還元特性を持つ MV²⁺ 分子 (Fig. 1 下) と、多段階酸化還元が可能な [Ni(dmit)₂]⁻ 分子 (Fig. 1 上) からなる。この物質は光照射により、MV²⁺ 分子が [Ni(dmit)₂]⁻ 分子との間で酸化還元反応を起こし、[Ni(dmit)₂]⁻ 分子から MV²⁺ 分子へと電子が移動した結果、電気伝導性に変化が生じることが期待される。MV[Ni(dmit)₂]₂ については、過去に粉末 X 線回折^[1] の結果から [Ni(dmit)₂]⁻ 分子が伝導パスを形成していること、粉末試料を用いた電気抵抗測定^[2] から半導体的挙動 ($\sigma_D = 3.1 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $E_a = 0.52 \text{ eV}$) を示すこと、波長が 696 nm の光を照射することで電気伝導度が $\sigma_{ph} = 3.0 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ となること^[2] が報告されている。我々は、

Fig. 1 MV と [Ni(dmit)₂]⁻

まず、MV[Ni(dmit)₂]₂ の詳細な物性を知るために、単結晶を用いて光照射前のキャラクタリゼーションを行った。続いて、MV²⁺ 分子の吸収波長と一致する紫外レーザー (375±5 nm) を用いて光照射下での電気伝導性の変化を測定した。

はじめに、単結晶を用いてこの物質の光照射前の状態のキャラクタリゼーションを行った。単結晶 X 線解析のデータを元に重なり積分の計算と強結合近似によるバンド計算を行った。重なり積分の値 (~5.0×10⁻³) から、結晶内において [Ni(dmit)₂]⁻ 分子同士が弱いながらも等方的な相互作用をしていることがわかった。バンド計算の結果 (Fig. 2) から、この物質のエネルギーギャップは ~0.05 eV となった。しかし、単結晶を用いた電気抵抗測定によって得られた活性化エネルギーは $E_a = 0.25 \text{ eV}$ であった。この結果から、この物質の電気伝導に際しては、単にエネルギーギャップを超えるだけでなく電子間相互作用も断ち切るための活性化エネルギーがあることが考えられる。これと矛盾しないデータとして、この物質の磁化率は非常に大きな値を示した (Fig. 3)。Fig. 3 中の青線はフィッティング曲線 ($\chi_{\text{calc}} = AT^\alpha + (C/T)\exp(-E_a / k_B T)$: $A = 3.73 \times 10^{-3} \text{ emu K mol}^{-1}$, $\alpha = 0.128$, $C =$

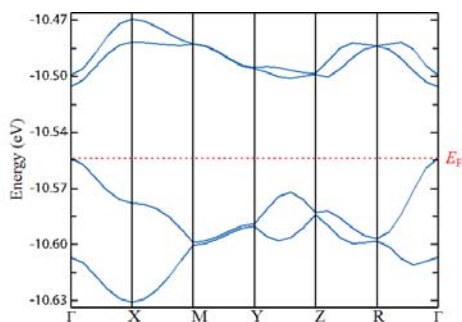


Fig. 2 バンド構造

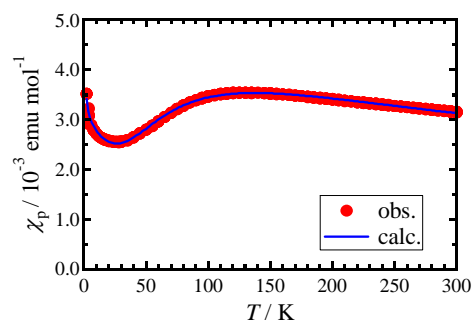


Fig. 3 磁化率データ

0.68 emu K mol⁻¹, $E_a = 0.013$ eV)を表している。式中の AT^α ^{[3],[4]}の項に関して、 α の値が1から大きく離れていることから、static な格子欠陥ではないと考えられる。式中の $(C/T)\exp(-E_a/k_B T)$ の項は熱活性化型の挙動を表している。これより得られた活性化エネルギー $E_a = 0.013$ eV は電気抵抗測定から得られた活性化エネルギー $E_a = 0.25$ eV と大きく異なった。真性半導体であればこの2つは等しくなるはずなので、磁化率の結果からもこの物質は電子相関が強い系であると考えられる。

続いて、光照射下で電気抵抗測定を行った。はじめ、光源に高圧水銀ランプ(~400 nm)を用いて、200 K において光照射しながら電流値の変化を測定した。測定は定電圧を印加し、電流値を計測する直流2端子法で行った。いくつかのサンプルにおいて、光照射開始から3時間後に電流値が約4桁上昇した。この変化は照射環境とサンプルの状態に大きく依存した。サンプルに対してより正確に光照射を行うために、紫外レーザー(375±5 nm)とXY微動ステージを用いて測定を行った。一般に有機物では空気中の酸素や水分によって表面の劣化が考えられるため、へき開し新鮮な表面を出したサンプルとへき開していないそのままのサンプルについて測定を行った。Fig. 4、5の横軸はレーザーの電源出力、縦軸は、光照射時の電流値(I)を光照射前の電流値(I_{dark})で割った値を表している。両サンプルにおいて見られる約13 mWからの立ち上がりは光源の特性だと考えられる。へき開していない結晶ではレーザーの電源出力が17.4 mWのときに、大気中で約7倍、真空中で約20倍であった。これに対して、へき開した結晶では大気中で約5倍、真空中で約90倍まで増加した。このことから、MV[Ni(dmit)₂]₂における光照射時の電気伝導性の変化は結晶表面の状態に大きく依存することが考えられる。また、へき開した結晶では、200 Kにおいてレーザーの電源出力17.4 mWで電流値は約1000倍まで増加した。Fig. 5中のインセットは、光未照射時(紺色)と照射時(黄色)の電気抵抗のアレニウスプロットを表している。光未照射時の活性化エネルギーは0.25 eVであるのに対し、光照射時(レーザー電源出力15 mW)は0.18 eVとなった。従って、MV[Ni(dmit)₂]₂は光照射前後で伝導機構が異なっていることが考えられる。

[1]H. Kisch et al., *Chem. Eur. J.* 7(2001), 738.

[2]H. Meier et al., *Synth. Met.* 48(1992), 111.

[3]Bulaevskii LN, et al., *Zh. Eksp. Teor Fiz.* 1972 ; 62 : 725-736.

[4] Bulaevskii LN, et al., *Sov. Phys. JETP* 1972 ; 35 : 384-389.

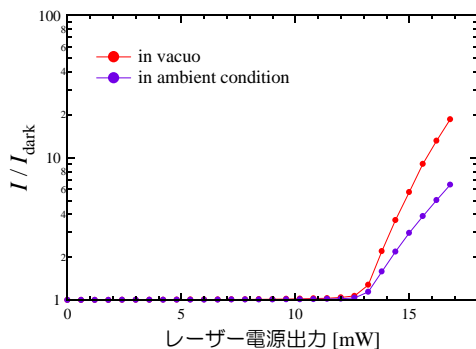


Fig. 4 へき開していない結晶の光照射による電流値の変化(300 K、印加電圧：1 V)

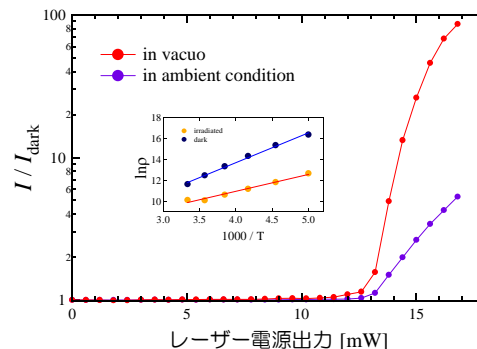


Fig. 5 へき開した結晶の光照射による電流値の変化(300 K、印加電圧：2V)

両極性分子を用いた有機 FET のダイオード特性の分子機構

○伊藤 卓郎¹、森 威知郎¹、松下 未知雄²、鈴木 健太郎¹、豊田 太郎¹、樋口 弘行³、菅原 正¹

東大院総合¹、名大院理²、富山大理³

【序】テトラシアノテトラチエノキノイド(TCT₄Q、図 1)の溶液のサイクリックボルタンメトリーから求まる第一酸化電位と還元電位の差は 0.83V と小さいため、TCT₄Q はドナー性とアクセプター性を併せ持った両極性分子として知られている。分子軌道計算 (B3LYP/6-31G*)より、HOMO はキノイド、LUMO がベンゼノイドの性格を有しており、電子や正孔の注入によって分子構造も変化しう特徴がある。これまでに我々は、TCT₄Q を用いて電界効果トランジスタ(FET)を作製した時に、常温でゲート電圧を印加したときに起こるキャリアのトラップと、それに伴う閾値電圧のシフトを利用することで、180 K 以下の低温条件で不揮発的なダイオードを作成

できたことを報告した。本 FET デバイスにおいてキャリアのトラップが起こりやすいことには、TCT₄Q の特異な電子構造が関わっていると考えられる。そこで本発表においては、TCT₄Q に電荷が注入され

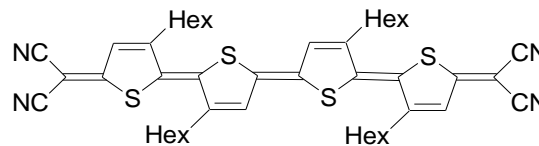


図 1 テトラシアノテトラチエノキノイドの分子構造

た還元種、および酸化種を対象として分光学的な測定を行い、これらの安定性を検証するとともに、PN 接合形成の機構、形成された PN 接合の周波数追従性について分子論的な解釈を試みる。

【実験】

1. 電解セルを用いた TCT₄Q の還元種・酸化種の紫外・可視・近赤外吸光測定

TCT₄Q の還元種・酸化種の紫外可視吸光スペクトルを測定するために、H 型電解セル(作用極(白金のメッシュ)を挿入した光路長 1 mm の石英セルと、対電極 (Pt)および参照電極(Ag / AgCl)を浸したセルをガラスフィルターで隔てて接合したもの)を用い、電解液として過塩素酸テトラブチルアンモニウムの 0.1 M ジクロロメタン溶液を用い、試料の濃度は 1.25×10^{-4} M として、電気化学測定装置(BAS、CV-50W)を配線し、TCT₄Q 溶液に電圧を印加しながら、紫外・可視・近赤外領域で吸光測定を行った。

2. FET 素子上での PN 接合形成、周波測定

表面酸化シリコン板(絶縁膜 300 nm)上に形成された楕型の金電極(電極幅 2 μm、電極間隔 2 μm)上に、グローブボックス内、窒素雰囲気下で、キャスト法により有機薄膜を形成させ、ボトムコンタクト型 FET 構造を作製した。これをクライオスタット(He 雰囲気)に導入して、常温でソース・ドレイン・ゲート各電極の電位をそれぞれ 0 V, 20 V, 10 V に設定して、100 K まで冷却した後に電圧を切ってダイオードを作成した(この際、注入されたキャリアはトラップされ、凍結状態にある)。この試料に一定の温度下で NF 1920A ファンクションジェネレータにより周波数の異なる三角電場を入力し、整流特性の変化を観測した。電流測定には KEYTHLEY 6487 型ピコアンメータを用いた。

【結果及び考察】

1. 電気化学的酸化還元種の同定と安定性に関して

すでに電気化学測定により、TCT₄Q の還元電位は-0.01 V、第一酸化電位は 0.76 V、第二酸化電位は 1.16 V と求められ、酸化還元の過程は可逆的と解釈されている。そこで還元種の紫外吸光測定を、-200 mV を印加しながら 1350-250 nm の範囲で行った(図 2)。還元が進むに従い、800 nm 付近に極大をもつ吸収強度の最大のピークが減少し、波長 300 nm 付近のピークは増大した。吸収波長の変化に等吸収点が見られることから、二成分系の変化が起こっていると考えられる。また、一電子酸化種についても、酸化電位+850 mV で吸光測定を行ったが、1200 nm までの波長領域では大きな変化は見られなかった。この結果は DFT 法による化学計算とも矛盾はなく、酸化種の吸収スペクトルは中性種に近いと推測される。LUMO に新たに電子が入り、ベンゼノイド性が増す還元種に比べ、HOMO から電子が抜け、キノイド性が減少することとどまる酸化種では、それほど大きな変化はないと考えることができる。

2. 整流効果の交流周波数への追従とその温度依存性

作成したダイオードのソースドレイン電極間に振幅 20 V、周波数 50 mHz の三角電場を入力し、負電圧の印加時のみ電流が流れる整流特性が現れたことから、ダイオードの形成を確認した。振幅 20 V で 10 mHz、50 mHz、100 mHz、500 mHz、1 Hz の交替電場を入力し、整流性の追従性能について比較したところ、少なくとも 0.5 Hz までは整流性を維持した(図 3)。次に温度を 150 K まで上昇させ、同様の測定を行ったところ、0.5 Hz の時点で追従できなくなるという結果が得られた。

ダイオードの追従性はキャリアの移動度や濃度に大きく影響を受けるため、有機半導体を用いた整流素子では温度が高いほど追従性は高まるはずである。これに対し、本系ではトラップされた電荷がフローティングゲートとして働き、反対の電荷をもつキャリアを呼び込んで p 型、n 型半導体領域を形成するという特徴があるために、150 K 以上の温度で逆方向の交替電場がかかると、凍結したキャリアが不安定化し熱によるゆらぎが起こるために追従性に支障をきたすためではないかと推定している。

今回の TCT₄Q のイオン種の分光学的測定を通じて、電場により一定の安定性をもつ荷電種の生成が裏付けられた。また、整流効果の交流周波数への追従性の実験より、これまで提唱してきた「両極性分子からなる OFET において、バイアスストレスによる I_{DS} の消滅(キャリアのトラップ)が、低温で凍結されフローティングゲートとして機能することで、有機薄膜内に PN 領域を形成される」という機構の妥当性が示されたといえる。

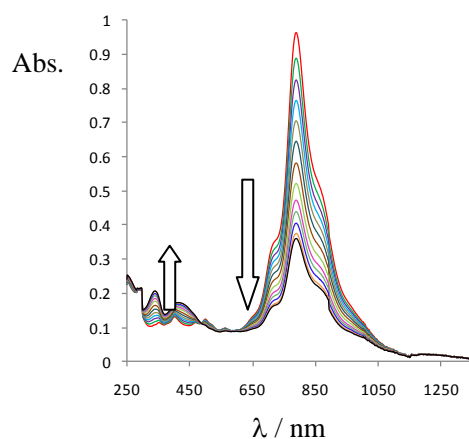


図 2 -200 mV で還元時の吸収スペクトル

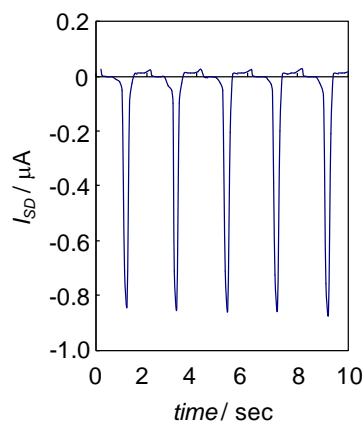


図 3 作成したダイオードの整流特性