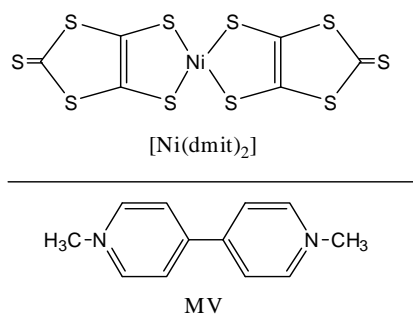


## 光誘起酸化還元特性を持つ電荷移動錯体の輸送特性

(北大院・総化<sup>1</sup>、北大院・理<sup>2</sup>、JST-CREST<sup>3</sup>、愛媛大院・理工<sup>4</sup>)○高野 崇廣<sup>1</sup>、高橋 幸裕<sup>2,3</sup>、稲辺 保<sup>2,3</sup>、内藤 俊雄<sup>4</sup>

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)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> である。MV[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> は光誘起酸化還元特性を持つ MV<sup>2+</sup>分子(Fig. 1 下)と、多段階酸化還元が可能な[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>分子(Fig. 1 上)からなる。この物質は光照射により、MV<sup>2+</sup>分子が[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>分子との間で酸化還元反応を起こし、[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>分子から MV<sup>2+</sup>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)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> については、過去に粉末 X 線回折<sup>[1]</sup>の結果から[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>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<sup>[2]</sup>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<sup>[2]</sup>が報告されている。我々は、

Fig. 1 MV と[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>

まず、MV[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 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、MV<sup>2+</sup>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( $\sim 5.0 \times 10^{-3}$ )から、結晶内において[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>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 $\sim 0.05 \text{ eV}$ 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( $\chi_{\text{calc}} = AT^\alpha + (C/T)\exp(-E_a / k_B T)$  :  $A = 3.73 \times 10^{-3} \text{ emu K mol}^{-1}$ ,  $\alpha = 0.128$ ,  $C =$

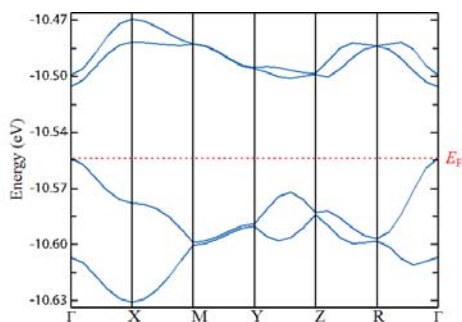


Fig. 2 バンド構造

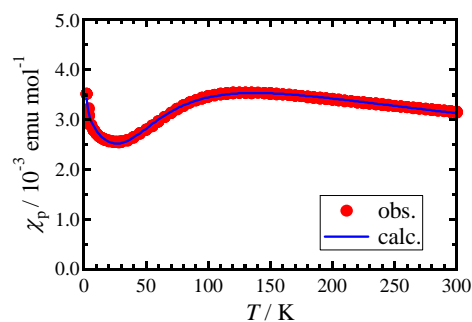


Fig. 3 磁化率データ

0.68 emu K mol<sup>-1</sup>,  $E_a = 0.013$  eV)を表している。式中の  $AT^\alpha$ <sup>[3],[4]</sup>の項に関して、 $\alpha$ 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( $I_{\text{dark}}$ )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)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>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)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>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.

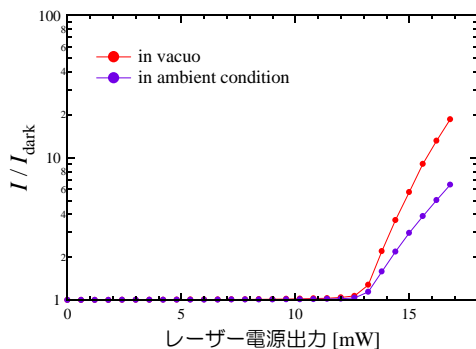


Fig. 4 へき開していない結晶の光照射による電流値の変化(300 K、印加電圧：1 V)

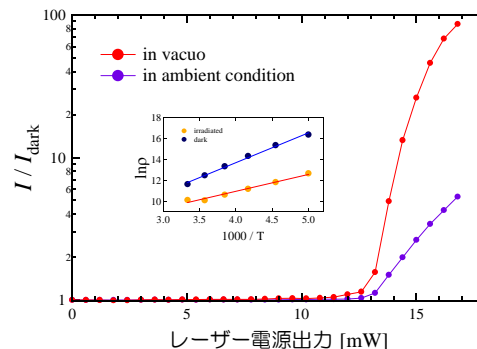


Fig. 5 へき開した結晶の光照射による電流値の変化(300 K、印加電圧：2V)