

## 2つの相転移を有する分子結晶における整流効果

(北大院・総化<sup>1</sup>, 北大院・理<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>)○横倉 聖也<sup>1</sup>, 高橋 幸裕<sup>2,3</sup>, 長谷川 裕之<sup>2,3</sup>, 稲辺 保<sup>2,3</sup>

## 【序】

Anthracene-TCNQ (図 1) は、弱い電子供与性分子である Anthracene と電子受容性分子 TCNQ が 1 対 1 で交互に積み重なった交互積層型電荷移動錯体である。本物質の室温での空間群は、 $C2/m$  であり、Anthracene の HOMO、TCNQ の LUMO の対称性を考慮すると、HOMO-LUMO 間で分子軌道の重なりが無いゼロトランスファー材料であると考えられる。しかし、実際の Anthracene-TCNQ 錯体の結晶は、電荷移動錯体特有な黒色を帯びており、これは、Anthracene 分子の振動に起因した軌道の重なりによって電荷移動相互作用が生じていることが示唆される。つまり、本物質は狭義でのゼロトランスファー材料ではなく、X 線構造解析によってみられるゼロトランスファーの状態と電荷移動相互作用のある状態が競合している系であると考えられ、この競合に起因した特異な電子構造の発現が期待できると考えている。

しかし、本物質は高抵抗の物質であり、従来の 2 端子法による測定では、結晶の輸送特性を詳細に測定することができない。ここで、異なるフェルミ準位を持つ金属を電極として用いることで、そのキャリア注入効率の違いから整流特性を得るショットキー型ダイオードの電極構造に注目した。半導体のバンド構造に整合した電極を用いることで、接触抵抗を軽減することが可能であり、バンド構造の変化を敏感に検出できると期待される。

本研究では、Anthracene-TCNQ を半導体として用いた整流素子を作製するとともに、非対称電極を用いた新しい測定方法を用い、Anthracene-TCNQ のバンド構造変化を詳細に調べた。

## 【実験・考察】

十分に精製した Anthracene と TCNQ を原料として用い、共昇華法により、Anthracene-TCNQ 単結晶を合成した。また、得られた単結晶上に金と銀の非対称電

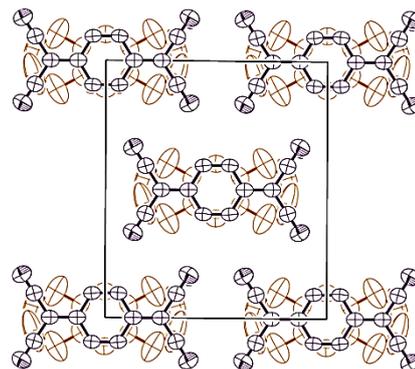


図 1 常温の結晶構造

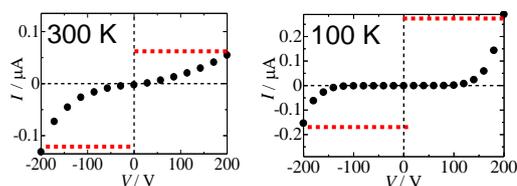


図 2 電流-電圧特性

極を蒸着により作製し、ダイオード構造を作製した。このダイオード素子を用いて常温で電流-電圧特性を測定した。すると図 2 左のように、3 倍程度の整流特性が得られた。これは、金と銀のフェルミ準位が異なり、キャリア注入効率に差が生じたことに起因する。また、100 K で同様に電流-電圧特性を測定した結果を図 2 右に示す。図からわかるように、100 K で整流方向の逆転を観測した。この整流方向の逆転は、温度を下げることで、Anthracene-TCNQ のバンド構造が変化し、その結果、キャリア注入効率に変化が生じたためだと考えられる。

続いて、このダイオード素子を用いて抵抗の温度依存性を測定した。その結果、整流方向の逆転は 130 K 付近で起きていることが確認された。また、温度の低下に伴い、抵抗の急激な上昇や降下が観測された。これらの異常が観測された温度でキャリア注入効率が変化、すなわち Anthracene-TCNQ のバンド構造が大きく変化していると考えられる。

これらの異常点近傍である 150K、120K において X 線回折を行ったところ、2 つの構造相転移が確認された。図 3 に本錯体の構造相転移の描像を模式的に示した。常温では空間群が  $C2/m$  であり、150 K では  $P2_1/a$  に転移していた。また、Anthracene 分子の振動が弱くなっており、分子の重なりがねじれていることから、HOMO-LUMO 間の相互作用のあるバンド構造に転移したことが明らかとなった。続いて、120 K で X 線構造解析を行ったところ、空間群が  $P1$  に転移していた。このセルには分子の重なりが異なる 2 つの非等価なカラムが存在していることがわかった。各カラムの TCNQ の結合長から電荷移動量を算出したところ、電荷移動量の大きく異なる TCNQ が共存していることが示唆された。Anthracene 分子の振動はこの温度では止まっていた。

このように、非対称電極を用いた測定で構造相転移の存在が示唆され、実際に DSC 測定、X 線構造解析で 2 つの構造相転移の存在が確認された。本講演では、電荷移動量変化、バンド構造変化などについても詳細に検討し、相転移のメカニズムについて議論する予定である。

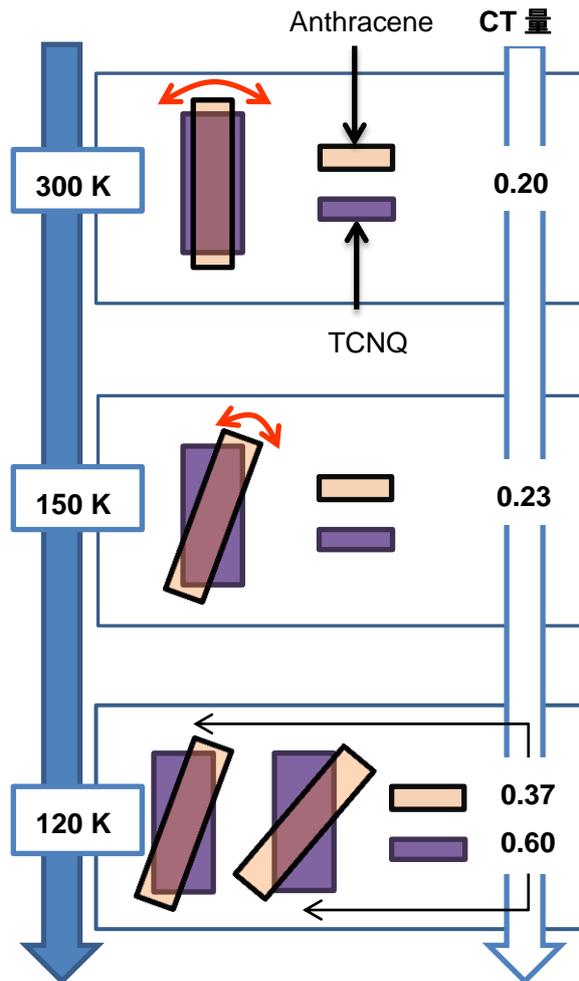


図 3 構造相転移の概略