

有機伝導体(BTBT)₂PF₆の構造と物性

(東工大院理工) 角屋 智史, 芦沢 実, 久米田 翔平, 川本 正, 松本 英俊, 森 健彦

Crystal Structure and Physical Properties of the Organic Conductor (BTBT)₂PF₆

(Tokyo Institute of Technology) Tomofumi Kadoya, Minoru Ashizawa, Shouhei Kumeta,

Tadashi Kawamoto, Hidetoshi Matsumoto, and Takehiko Mori

【序】 近年、有機半導体デバイスが応用上の観点から盛んに研究されている。我々は以前、有機半導体薄膜をレーザープロセスにより部分的に伝導性のあるカーボンに炭素化し、半導体自身から電極を作製するセルフコンタクト有機トランジスタ⁽¹⁾を報告した。さらに印刷法を用いて活性層の有機半導体薄膜を部分的に化学反応させて金属的な有機伝導体(電荷移動錯体)を作製し、これらを電極とするセルフコンタクト有機トランジスタ⁽²⁾を開発した。活性層に直接化学ドーピングをすることで、理論的には金属電極に比べてショットキー障壁の低下が期待できるが、このようなデバイスには同一の分子が有機トランジスタの活性層と高伝導な電荷移動錯体の両方を形成しなければならないという制約がある。このような観点から本研究では、優れた有機トランジスタ材料として注目を集めている有機半導体 BTBT (benzothienobenzothiophene)⁽³⁾をドナー分子に用いた電荷移動錯体を作成して、その性質を調べたので報告する。

【実験と結果】 Hセルの陽極に BTBT を 5 mg、陰極に支持電解質として(Bu₄N)PF₆ を 20 mg 入れて Ar ガスで置換した。溶媒としてジクロロメタンを用いて暗所で 5 μA で電解した。2 日から 3 日で、最大 2.4 × 0.25 × 0.2 mm³ 程度の黒色針状結晶を得た。同様に AsF₆ 塩、TaF₆ 塩も作成できた。単結晶 X 線構造解析により、組成比は(BTBT)₂PF₆ と定まった。結晶構造を図 1 に示す。構造は正方晶系、*P*4₂*c*、*a* = 13.490 (2) Å、*c* = 6.734 (2) Å、*V* = 1225.4 (4) Å³、*Z* = 2 であり、結晶学的に独立な分子は BTBT 0.5 分子と PF₆ 0.25 分子、単位胞は BTBT 4 分子と PF₆ 2 分子から成る。BTBT 分子は *c* 軸方向に 90°ずつ回転しながらカラムを形成している。スタック内で分子は交互に反対方向を向きながら、トランスファーは 1 種類となり、拡張ヒュッケル法と強束縛近似によるエネルギーバンド計算を行った結果⁽⁴⁾バンド幅 0.35 eV 程度の 1 次元バンドを形成していた。4 端子測定の結果、室温において *c* 軸方向に 1450 S/cm という非常に高い電気伝導度を示した。これはドリフト移動度 5.5 cm²/Vs に相当する。室温以下で金属的にふるまい、半導体相に転移するが(図 2)、転移後も 10 S/cm 程度の伝導度があり、活性化エネルギーは 5 meV 程度と小さい。冷却と昇温で大きなヒステリシスを示すことから、この相転移は 1 次転移であると考えられる。

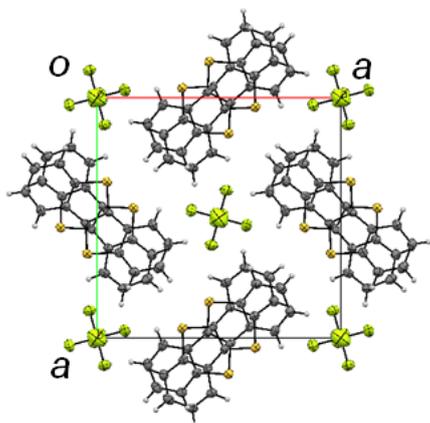


図 1. (BTBT)₂PF₆ の結晶構造

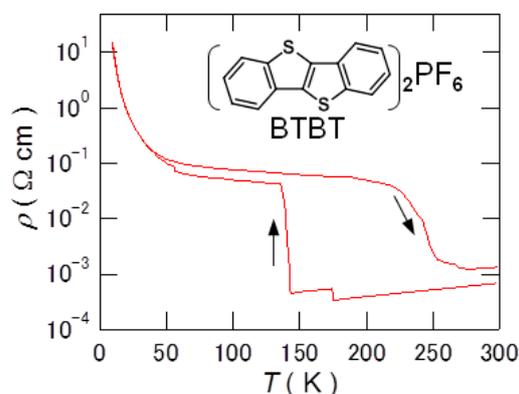


図 2. (BTBT)₂PF₆ の抵抗率

シャープな ESR シグナルが観測され、結晶のサイズにより形が変化し、大きいものは、室温において明確なダイソニアンとなった。小さな結晶の ESR シグナルはほぼ左右対称になるため、これをローレンツ曲線でフィッティングして求めた線幅とスピン磁化率を図 3 に示す。線幅は 200 K 以下からなだらかに増加するが、図 2 の転移温度の前後でも傾きには大きな変化はなく、明確な転移の影響が見られない。スピン磁化率も相転移の影響をあまり受けず、低温でも常磁性が観測されるので、この相転移はパイエルス

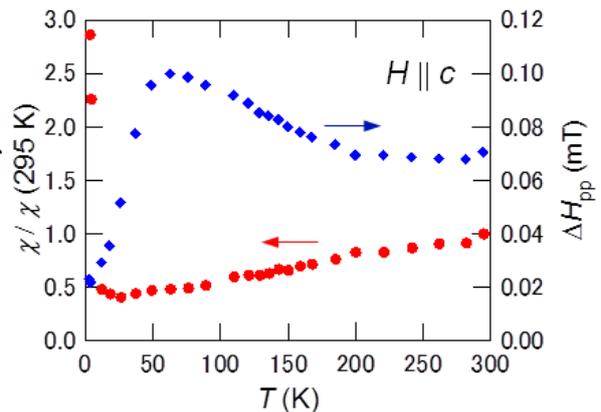


図 3. ESR 線幅とスピン磁化率

転移ではないと考えられる。50 K 以下からは急激に線幅は減少し、40 K 以下から磁化率は増加した。図 4 は室温における g 値と線幅の角度依存性である。Li(TCNQ)と DPPH で補正した結果、 $g_c = 2.0020$, $g_a = 2.0029$ となり磁場が c 軸と並行なときに、 g 値は最小となった。またダイソニアンの A/B は $H \parallel c$ で約 2.55、 $H \perp c$ のとき最大で約 3 となった⁽⁵⁾。ダイソニアンは金属の伝導電子に特有の ESR 信号であり、TTF 系でいくつか報告例があるものの^{(6),(7)}、有機伝導体で室温においてダイソニアンを観測した例は少なくこのことからこの錯体が高い伝導性を持つことがわかる。図 5 は $H \parallel c$ におけるダイソニアンの A/B の温度変化である。 A/B は低温になるにつれてなだらかに減少していくが、150 K 付近で急激に低下した。これは図 2 の抵抗率の転移温度とほぼ一致し、相転移によるものと考えられる。冷却と昇温過程においてヒステリシスはほとんどなかった。転移後も $A/B > 1.5$ であり、吸収線形はローレンツ型にはならなかった。30 K 以下で常磁性不純物による磁性がみられ、 $A/B \approx 1$ に収束した。

今回使用した BTBT は伝導体のドナーとして新規骨格であり、TTF などに比べるとイオウの数も少なく、ドナー性は非常に弱いが($I_p = 5.5$ eV)⁽³⁾、高い伝導性をもつ錯体をつくる点も興味深い。

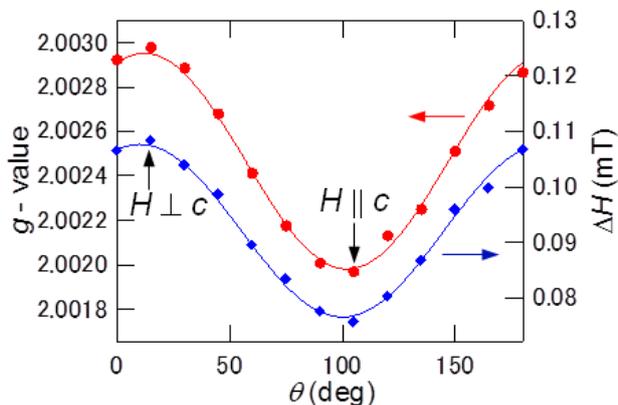


図 4. 室温における g 値 (赤) と線幅 (青) の角度依存性

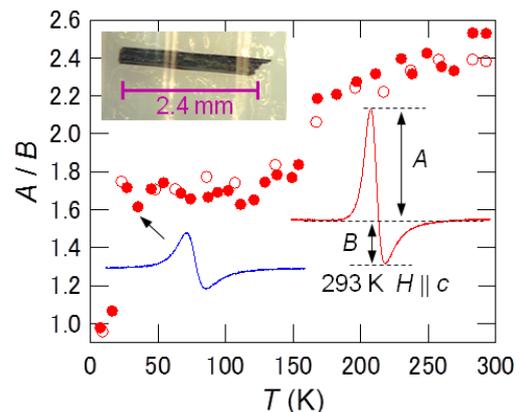


図 5. A/B の温度変化 ($H \parallel c$) (赤丸：冷却、白丸：昇温過程)

【文献】 (1) J. Inoue *et al. Jpn. J. Appl. Phys.*, **2010**, 49, 071605. (2) 角屋 他：第 59 回応用物理学関係連合講演会講演 17a-F9-1 (2012). (3) H. Ebata *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 15732. (4) T. Mori *et al. Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, 57, 627. (5) G. Feher *et al. Phys. Rev.*, **1955**, 98, 337. (6) T. Sugano *et al. Phys. Rev. B*, **1986**, 34, 117. (7) M. Fourmigué *et al. Dalton Trans.*, **2008**, 4652.