

接触型ドーピングを用いた有機半導体表面への電子注入

(北大院総化¹、北大院理²、JST-CREST³)

中島 悠希¹、高橋 幸裕^{1,2,3}、原田 潤^{1,2,3}、稲辺 保^{1,2,3}

The charge injection to the surface of the organic semiconductor crystal with contact career doping

(Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.¹, Faculty of Sci., Hokkaido Univ.², JST-CREST³)

Yuki Nakajima¹, Yukihiro Takahashi^{1,2,3}, Jun Harada^{1,2,3}, Tamotsu Inabe^{1,2,3}

[諸言] 有機物を用いたデバイスは、製造コストの低さや柔軟性といった利点から、現在無機半導体に代わる新規半導体材料として注目を集めている。太陽電池や発光素子などの有機光変換デバイスは、次世代のエネルギー供給源として、省エネルギーの観点から非常に重要な素子であり、高性能・低コストのデバイス作製技術の確立が急務となっている。

TTF-TCNQ 錯体は高電導性を示す有機分子として知られているが、2008年、TCNQを含む有機半導体結晶上に TTF 結晶を接触させるだけで、その接触面が金属的な挙動を示すことが報告された [1]。当研究室においてもこの現象に興味を抱き、その金属的な挙動の起源が、接触界面で成長した電荷移動錯体 TTF-TCNQ 結晶と TTF によりキャリア注入された TCNQ⁻¹であることを明らかにした[2]。我々は特に前者の接触面での反応によって電荷移動錯体が半導体表面に成長するという現象が、有機デバイスの新しい電極-半導体接触技術として応用可能であると期待している。

近年、電荷移動錯体 DBTTF-TCNQ 上に陰極として TTF-TCNQ、陽極として DBTTF-F₄TCNQ を蒸着することで光電流が流れるということが明らかとなった[3] (図1)。本研究では、この現象に接触型ドーピングを応用し、半導体結晶上に TTF、F₄TCNQ 結晶を接触させるだけで TTF-TCNQ、DBTTF-F₄TCNQ を接触界面に形成させ、これによって、低コストで非対称電極を作製すること共に、その接触界面での高伝導化のメカニズムを明らかにすることを目的としている。

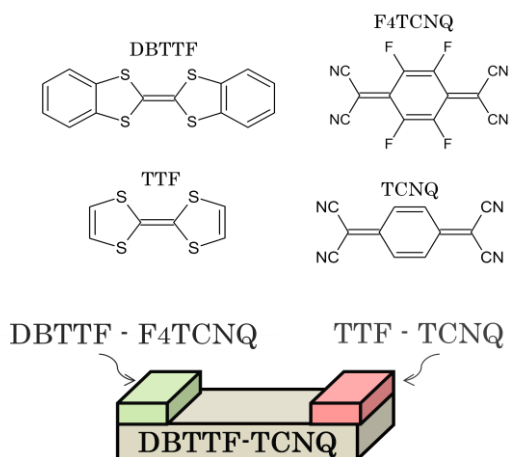


図 1：半導体 DBTTF-TCNQ 上に陰極 TTF-TCNQ、陽極 DBTTF-F₄TCNQ を蒸着させた素子

[実験] 半導体として DBTTF-TCNQ 結晶を用い、ドナー分子として TTF、アクセプター分子として F₄TCNQ を用いた。まず、接触界面での挙動を確認するために、半導体結晶上に TTF と F₄TCNQ の粉末をそれぞれ接触させた。TTF を 40 °C で 48 時間、F₄TCNQ を 70 °C で 72 時間反応させた後、電気伝導度測定・IR 測定・AFM 測定を行った。また、半導体結晶をマスクし、1 つの結晶上に TTF と F₄TCNQ を接触させ、非対称電極を作製し、電気伝導度測定を行った(図 2)。端子にはカーボンペーストを用いた。

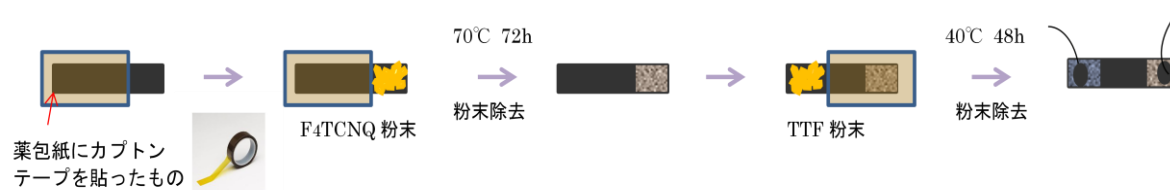


図 2：非対称電極の作製方法

[議論] まず、半導体結晶に TTF と F₄TCNQ をそれぞれ接触させたサンプルでは、半導体単結晶に比べ高電導化していることが明らかとなった。また、IR 測定により、半導体結晶と TTF、F₄TCNQ をそれぞれ接触させることで金属的挙動を示すことが知られている TTF-TCNQ 及び DBTTF-F₄TCNQ が形成されたことを確認した。AFM 測定では、界面に一定方向に延びる針状の錯体ナノ結晶が観測されたため、その錯体が、それぞれ TTF-TCNQ 及び DBTTF-F₄TCNQ であると考えられる。よって当初の目的通り、界面でのこれらの錯体の形成によって高電導化されたことが明らかとなった。

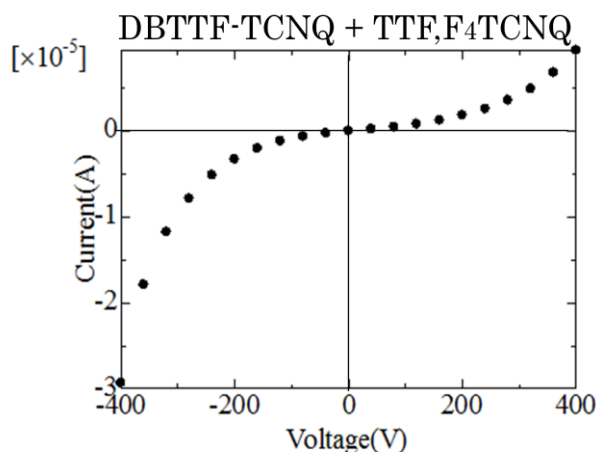


図 3：作製した非対称電極の電気伝導度測定結果

また、半導体結晶上に TTF と F₄TCNQ を接触させて作製した非対称電極の電気伝導度測定の結果(図 3)より、作製した素子の明確な整流性を確認した。これは、接触によって形成された TTF - TCNQ 及び DBTTF - F₄TCNQ から半導体結晶へそれぞれ電子とホールが選択的に注入されているためである。

[参考文献]

- [1] H. Alves, and A. F. Morpurgo, *et al.*, *Nature Mater.*, 7, 574-580, (2008).
- [2] Y.Takahashi, T.Inabe, *et al.*: *J. Phys. Chem. C* 116, 700-703(2012)
- [3] J.Tsutsumi, T.Hasegawa, *et al.*: *Phys.Rev.Lett.*105,226601(2010)