

## 有機半導体結晶上に成長する導電性電荷移動錯体

( 北大院・総化<sup>1</sup>, 北大院・理<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup> )

○中島 悠希<sup>1</sup>, 高橋 幸裕<sup>1,2,3</sup>, 原田 潤<sup>1,2,3</sup>, 稲辺 保<sup>1,2,3</sup>

### Crystal growth of the charge transfer complex on the surface of the organic semiconductor crystal

( *Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.*<sup>1</sup>,  
*Faculty of Sci., Hokkaido Univ.*<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup> )

○Yuki Nakajima<sup>1</sup>, Yukihiro Takahashi<sup>1,2,3</sup>, Jun Harada<sup>1,2,3</sup>,  
Tamotsu Inabe<sup>1,2,3</sup>

[ 諸言 ] 電子供与性分子 TTF と電子受容性分子 TCNQ から成る TTF-TCNQ 錯体は高電導性を示す有機結晶として知られているが、2008 年、TCNQ 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<sup>-1</sup> 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に注目し、半導体結晶 DBTTF-TCNQ 表面に TTF 及び F<sub>4</sub>TCNQ を接触させることで、半導体結晶表面に非対称な有機導電性薄膜を形成し電流比 3.2 倍の整流素子を構築する事に成功した [3]。

今回、図 1 に示すような電子供与性分子や電子受容性分子を用いて作製した数種の半導体結晶上に異なる電子供与性分子および受容性分子を接触させ、半導体結晶表面上に有機導電性薄膜を作製し、その構造と輸送特性を調べた。

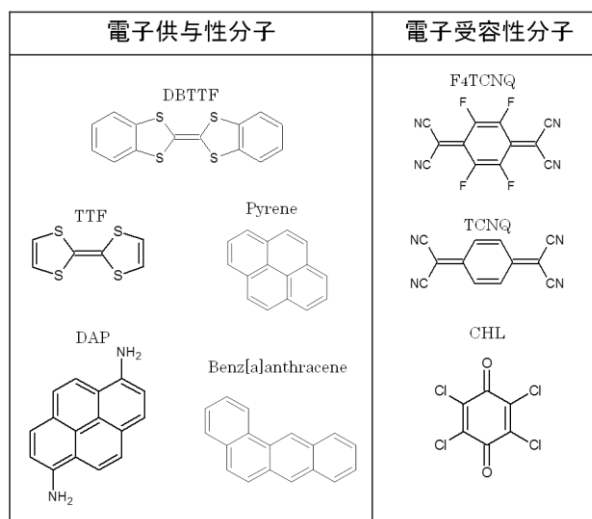


図 1 : 本研究で用いた電子供与性分子及び電子受容性分子

[ 実験 ] 本研究では、図 2 に示すような方法で有機導電性薄膜の成膜を試みた。共昇華法または再結晶法によって作製した基板となる半導体結晶に対し、メノウ乳鉢でよく粉砕した電子供与性または受容性分子の粉末を接触させ、表面を反応させた。接触時の温度や接触時間等は、用いる半導体結晶によって室温～70℃および 1 日から 2 週間の間で調節した。その後、粉末をエアダスターで除去し、反応した半導体表面上にカーボンペーストで端子をとり、電気伝導度測定を行った。粉末接触後の界面の変化を AFM および IR 分光によって確認した。

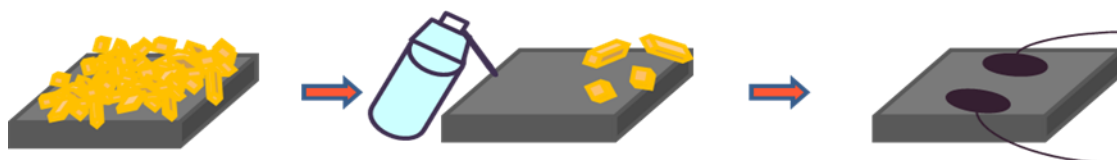


図 2 : 半導体結晶とドナー及びアクセプター分子との接触方法

[ 議論 ] 以下に基板となる半導体結晶として DAP-CHL を用い、その結晶表面に TTF 粉末を接触させた際の結果について示す。図 3 に TTF 粉末と接触後の DAP-CHL 結晶表面の AFM 像を示した。この半導体結晶表面には幅 150 nm 程度の針状結晶がランダムな配向で形成されていることを確認した。このような針状結晶に覆われた DAP-CHL 結晶表面の面抵抗は、100 MΩ/sq であり、接触を行っていない DAP-CHL の面抵抗 (20 GΩ/sq) と比べ 2 桁も低抵抗化していた。TTF と DAP-CHL の混合粉末の IR スペクトルを測定したところ、この混合粉末のスペクトルには、中性・イオン性相転移を示すことで知られる TTF-CHL の green phase のピークが観測され

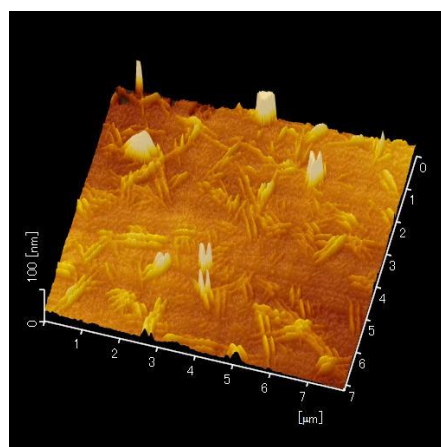


図 3 : DAP-CHL 結晶上に TTF 結晶を接触させた後の AFM 像

DAP-CHL 結晶と TTF との接触界面において成長した結晶は TTF-CHL であることが示唆された。TTF-CHL の green phase の結晶は、相転移の際に強誘電性を示すことが知られており、半導体結晶上への分子接触により、導電性薄膜だけでなく、強誘電性結晶も作成可能であることが示唆された。

講演では、DAP-CHL 結晶上に成長した TTF-CHL 結晶をはじめとして、他の組み合わせによって作成された導電性薄膜の形状、輸送特性を紹介する予定である。

#### [ 参考文献 ]

- [ 1 ] H. Alves, *et al.*, *Nature Mater.*, 7, 574-580 (2008)
- [ 2 ] Y. Takahashi, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 116, 700-703 (2012)
- [ 3 ] 中島 悠希, 他, 第 6 回分子科学討論会, 1P-040 (2012)