

## 有機結晶接触界面におけるキャリア輸送特性

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

高山 克哉<sup>1</sup>、中川 裕貴<sup>1</sup>、長谷川 裕之<sup>2,3</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>

### Carrier transport properties at the interface of organic crystals

(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>)

Katsuya Takayama<sup>1</sup>, Yuki Nakagawa<sup>1</sup>,

Hiroyuki Hasegawa<sup>2,3</sup>, Yukihiko Takahashi<sup>1,2,3</sup>, Jun Harada<sup>1,2,3</sup>, Tamotsu Inabe<sup>1,2,3</sup>

#### 【序】

電子供与性分子 TTF と電子受容性分子 TCNQ は、有機溶媒中で反応し、電荷移動錯体 TTF-TCNQ を与え、室温で  $300 \text{ S cm}^{-1}$  という高い電気伝導度と金属的な輸送特性を示すことが広く知られている。しかしながら近年、中性の TTF 単結晶と中性の TCNQ 単結晶を貼り合わせただけの接触界面においても金属的な輸送特性が発現するとの報告がなされた[1]。これは接触界面における電荷移動に起因すると考えられ、これまでに我々は、そのメカニズムの解明に向けた様々な実験を行ってきた。その結果、TTF 結晶と TCNQ 結晶接触界面における金属的な挙動は、界面に成長した電荷移動錯体 TTF-TCNQ と中性 TCNQ 結晶表面に電荷注入により生成した  $\text{TCNQ}^{-1}$  によるものであることを明らかにした[2]。

我々は、これまでに両成分単結晶の接触界面における電荷注入に注目し、接触時に導電性錯体を形成しない組み合わせでの高伝導化を試み、その結果ドナー分子としてニッケルフタロシアニン (Ni(Pc))、アクセプター分子として  $\text{F}_2\text{TCNQ}$  の組み合わせで図 2 に示すような金属的挙動の観測に成功し、その接触界面に  $\text{F}_2\text{TCNQ}^{-1}$  が存在する事を見出した。これらの結果から、両成分単結晶の接触界面において、導電性錯体の形成を伴わない電荷注入のみでの高伝導化が可能であることを明らかにした。

本研究では、この電荷注入による高伝導化のメカニズムを明らかにするために、様々な測定を行った。

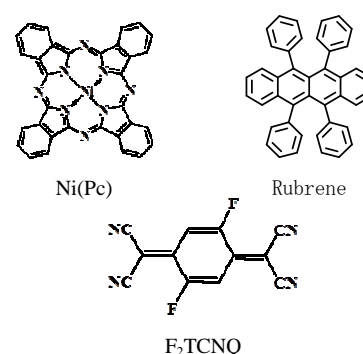


図 1 本研究で用いたドナー分子とアクセプター分子

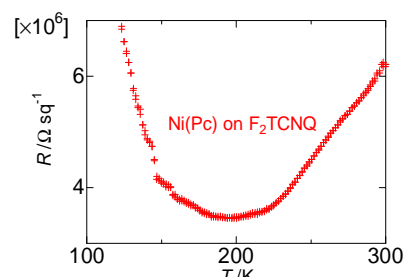


図 2 Ni(Pc)と  $\text{F}_2\text{TCNQ}$  単結晶接触界面の面抵抗の温度依存性

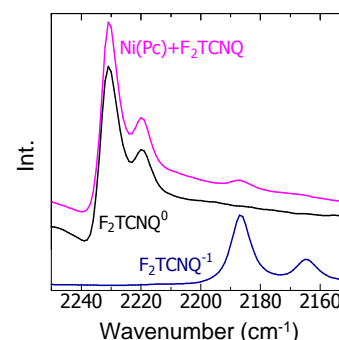


図 3 Ni(Pc)と  $\text{F}_2\text{TCNQ}$  混合粉末の IR スペクトル (KBr disc)

## 【実験・考察】

導電性錯体を形成しない組み合わせとして、Ni(Pc)の他にドナー分子として Rubrene を用いて F<sub>2</sub>TCNQ との接触界面における伝導挙動を観察した。Ni(Pc)と F<sub>2</sub>TCNQ の組み合わせと同様に Rubrene と F<sub>2</sub>TCNQ の両分子結晶の接触界面においても図 4 (挿入図) に示すような金属的挙動を観測した。これらの単結晶の張り合わせにより金属化した両分子結晶の接触界面は、互いの結晶を分離すると、再び元の絶縁体へと戻り、接触表面に痕跡が残らないため、単結晶状態での表面の分析は非常に困難である。そこで本研究では、両分子結晶をメノウ乳鉢にて粉碎混合した混合粉末を用いて実験を行った。Rubrene と F<sub>2</sub>TCNQ との混合粉末の伝導度測定を行った結果、それぞれの混合前の単成分に比べ高伝導化を示した。また、この混合物の粉末 X 線回折を測定すると、単成分結晶のそれぞれの回折パターンを重ね合せとなっていることを確かめた。これらの結果により、これらの物質の混合物でも単結晶同士の貼り合せと同様の起源の高伝導化が生じていることが示唆された。ここで、Rubrene と F<sub>2</sub>TCNQ の混合粉末の IR スペクトルの測定を行った。その結果、F<sub>2</sub>TCNQ の 0 価と-1 価のピークのみが観測された (図 4)。上記の結果から、Rubrene と F<sub>2</sub>TCNQ の組み合わせにおいても、導電性錯体の形成を伴わない電荷注入のみでの高伝導化が起こっていると考えられる。

また、Ni(Pc)および Rubrene と F<sub>2</sub>TCNQ との混合粉末の拡散反射スペクトルの測定を行った。その結果、混合粉末のスペクトルはそれぞれの単成分では観測されなかった-1 価の F<sub>2</sub>TCNQ の吸収帯が観測された (図 5, 6)。当日は、混合粉末を用いた ESR、熱電能測定結果に基づき、両成分結晶の接触界面の電子状態およびキャリア輸送機構の詳細について報告する。

## 参考文献

- [1] H. Alves, and A. F. Morpurgo, et al., *Nature Mater.*, **7**, 574-580, (2008).
- [2] Y. Takahashi, et. al., *J. Phys. Chem.C.*, **116**, 700-703 (2012).

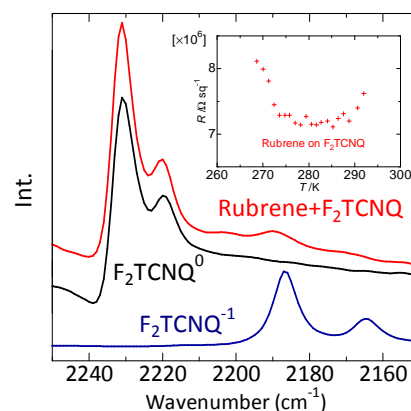


図 4 Rubrene と F<sub>2</sub>TCNQ 混合粉末の IR スペクトル (KBr disc)、単結晶接触界面の面抵抗の温度依存性 (挿入図)

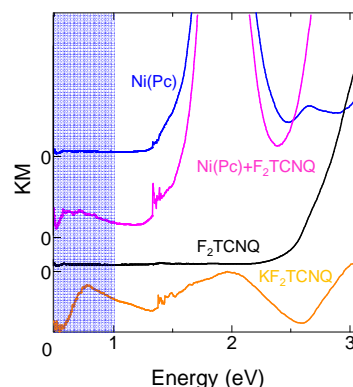


図 5 Ni(Pc)と F<sub>2</sub>TCNQ 混合粉末の拡散反射スペクトル (KBr disc)

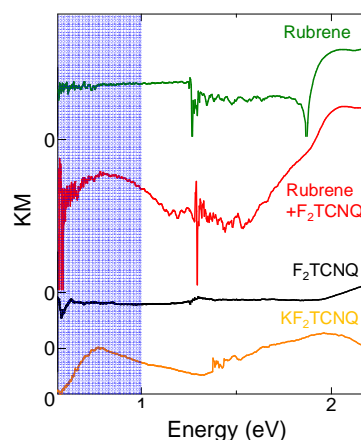


図 6 Rubrene と F<sub>2</sub>TCNQ 混合粉末の拡散反射スペクトル (KBr disc)