

令和元年6月10日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17887

研究課題名(和文)有機ヘテロ接合界面で生じる高密度電荷注入による機能創製

研究課題名(英文) Exploring Functions at highly charge injected organic hetero junction interfaces

研究代表者

高橋 幸裕 (Takahashi, Yukihiro)

北海道大学・理学研究院・助教

研究者番号：40443197

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：有機分子の結晶は一般的に閉殻な電子構造を持ち、電気伝導性や磁性などの機能性は示さない。しかしながら異なる有機結晶を貼り合わせることで電子構造が開殻化し、その界面に機能が生じる可能性がある。本研究では、基礎研究的なアプローチによりその機能が発現する条件を見出した。また同時に、電極として利用可能な電気伝導性やメモリーの機構となるスイッチング等の機能が発現することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では異なる有機結晶を貼り合わせることで生じる機能の探索および機構解明の研究を行った。その結果、幅広い組み合わせの分子において高濃度の電荷注入が生じていることを明らかにした。本研究活動を通して得られた知見から伝導性やスイッチング機能を有機固体の表面に発現させること可能であることが見出された。この手法は分子の種類に制限なくありふれた分子を用いても機能が発現することも見出され、安価に多様な機能性物質の開発法への応用も期待できる。

研究成果の概要(英文)：Crystals of organic molecules generally have a closed-shell electronic structure and do not exhibit functionality such as electrical conductivity or magnetism. However, by laminating different organic crystals, the electronic structure opens up and functions may occur at the interface. In this study, we found the requirements to generate functions by the basic research approach. At the same time, I revealed that the functions such as electrical conductivity that can be used as an electrode and the mechanism of memory devices, such as switching, are expressed.

研究分野：固体化学

キーワード：有機結晶 分子性導体 電荷移動 界面

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

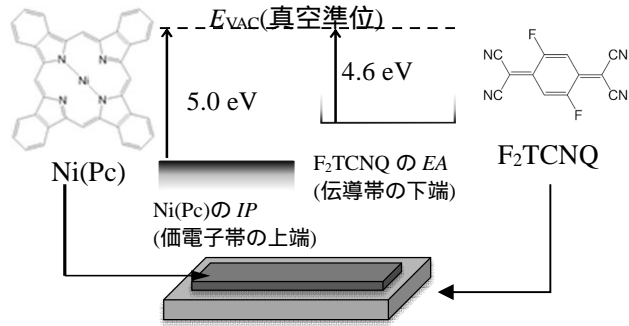
1. 研究開始当初の背景

現在、有機エレクトロニクスの研究は世界中で活発に進められている。有機物質の優位性は軽量・フレキシブル・低コストであり、特に分子レベルでの設計・合成の多様性は無機物質では到底真似のできない優れた点である。しかし、無機半導体で容易に行われる電子構造制御のためのドーピングが困難な点が有機エレクトロニクスの開発において問題となっている。

無機半導体はσ結合で形成される為、バルク深部へのドーピングが可能である。一方、有機半導体では、異種分子の挿入は分子の再配列を生じ、単純な固溶が起こらない。この為有機半導体中のバルク深部でのドーピングによるn型およびp型半導体の作製は極めて難しい。

では半導体表面ではどうか。これまで無機半導体表面と有機半導体表面の最大の違いはダングリングボンドの有無であるとされてきた。不對電子が存在する無機半導体表面は“活性”であり、容易にp型半導体とn型半導体のヘテロ接合からなるp-n接合界面が形成され、界面近傍でバンドが曲がる。では、ダングリングボンドを持たないすべての有機半導体表面は“不活性”なのか？

ここで、電子供与性分子結晶としてNi(Pc)結晶、電子受容性分子結晶としてF₂TCNQ結晶を用いた有機単結晶ヘテロ接合について紹介するが、この接合は単純に両単結晶を貼り合わせただけで実現されている[1]。図1に示すようにNi(Pc)の価電子帯の上端(IP)とF₂TCNQの伝導帯の下端(EA)は0.4 eVも離れている。にも関わらず、この界面にて自発的に電荷移動が生じ両結晶に電荷が注入され、温度低下により面抵抗が減少する金属的な輸送特性を示した。更に導電性AFMによりその界面近傍の電荷の拡がりを観察すると、界面近傍10 nm程度の領域まで達していることが明らかになった。つまり、有機単結晶ヘテロ接合近傍10 nm程度の領域では、電荷分離状態になっておりNi(Pc)結晶は正孔が多い有機p型半導体、F₂TCNQ結晶は電子過多であるn型半導体になっているのである。このように、ある環境での有機結晶の表面は、無機半導体同様に、界面で接触した分子軌道が重なることで、電荷を注入できる“活性”な表面となっているといえる。



Ni(Pc)とF₂TCNQ接触界面では

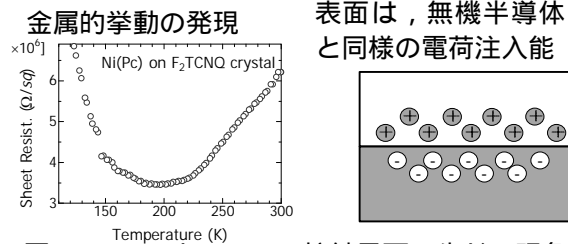


図1 Ni(Pc)とF₂TCNQ接触界面で生じる現象

2. 研究の目的

このように、“活性”な表面を有する分子種の存在が明らかになったことから、界面における電荷注入を利用し、有機ヘテロ接合界面でも無機半導体ヘテロ接合同様に様々な機能を実現することが可能であると期待される。ここで更に注目したいのが、その界面の電荷注入量である。これまでの予備的なESR測定の結果から、接触界面1分子層の少なくとも10%以上をイオン化させていることが分かった。現在盛んに研究が行われているSiO₂基板上に作製した有機トランジスタでは、表面1分子層に対して~1%程度の電荷しか注入できないのに対して、本手法は遥かに高密度な電荷を有機物に注入できるものである(イオン液体トランジスタと同等以上)。そこで本研究ではF₂TCNQ結晶をアクセプタ性結晶として、様々な有機半導体と接触させ、電荷密度の高いドーピング機構の解明と、その界面の機能探索を行う。また、この特異な高密度電荷注入がどのような化学種を用いると起こり、金属的な輸送特性が観測されるのか、という点も明らかにすることも目的としている。

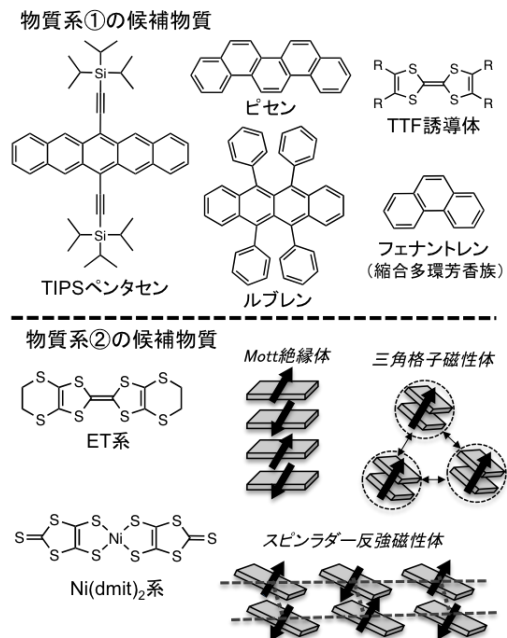


図2 本研究で用いた物質

3. 研究の方法

(1) 電荷注入の条件の解明 金属的輸送特性発現の重要な要素となる界面の電荷移動について詳細に調べるため、ドナー性の異なる多数のドナー分子結晶を接触に用いてその輸送特性および電荷注入量を調べた。用いた分子結晶は、図2に示すようなポリアセンを中心としたドナー結晶とアクセプター分子であるF₂TCNQの結晶を用いた。こちらに示すような塩や錯体を形成していない中性の分子結晶を物質群とする。

(2) 界面の機能探索 界面の機能性探索には、2つの物質群を用いた。物質群の他、物質群としてイオン性基底状態の電荷移動錯体を用いた。ここで対象とする錯体は交互積層構造または格子変調や電子相関でギャップのある電子構造を持った錯体となる。と同様に、母体結晶がF₂TCNQのEA近傍に電子が大量に存在するバンドを有していれば、ヘテロ接合界面に電荷が注入されると考えられる。

4. 研究成果

(1) 界面の電荷移動量とドナー性の強さの関係 様々なドナー・アクセプター分子を用いた系統的な研究や輸送特性の結晶面及び測定結晶軸依存性の研究によって結晶接触界面に生じる金属的挙動の発現条件や界面の面抵抗の定量的な理解を得た。アクセプター分子F₂TCNQの単結晶に対し、1; picene, 2; rubrene, 3; Co(Pc), 4; Ni(Pc), 5; pentacene, 6; ET, 7; tetrathiatetracene (TTT) 7種類のドナー分子の単結晶を接触させ、その接触界面における輸送特性の測定を行った。図3に示すように 界面の電気伝導度は、as-grownのF₂TCNQと比較してすべての接触界面において高伝導化が確認された。また接触界面の面抵抗値は固体状態のイオン化ポテンシャル(I_s)にある程度相関が見られた。ここでESRにより界面で生じた電荷移動量を測定してみたところ、2~10%もの電荷移動が生じていたことが確認できた。特にpiceneイオン化ポテンシャルとF₂TCNQの電気陰性度の差は、1.1 eVにも及び、接触界面では、このような大きなエネルギーギャップも乗り越えて2%もの電荷移動が生じていることが示唆された。またこの電荷移動量は現在母体結晶の分子配列を変えずに生じる電荷注入量としては最大である。このことから本研究で対象とした分子結晶同士の接触という手法は、高性能半導体や機能性物質を作製する上で有望な手法であることも明らかにした。

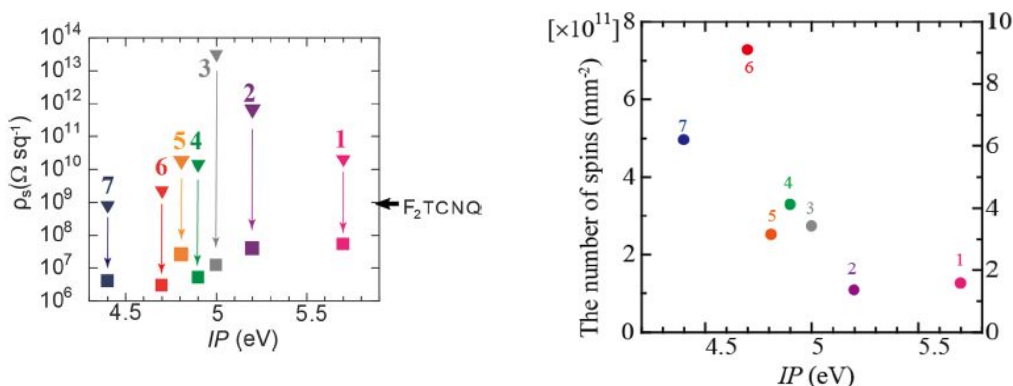


図3 接触界面の面抵抗とドナー性との相関(左)および電荷注入量とドナー性の相関(右)

(2) 金属的挙動の発現条件 上記のように接触界面の面抵抗や電荷注入量はある程度I_sとの相関が確認されたが、温度低下と共に面抵抗が減少するという金属的挙動はI_sにほぼ依存しなかった。図4に示すように面抵抗の温度変化では、1: picene, 2; Ni(Pc), 3; Co(Pc), 5: rubrene, 6; ETの接触界面において金属的な輸送特性も観測された。この他の ESR 等の測定により金属的挙動の発現には接触による電荷注入量と用いた結晶が有している格子欠陥の数が鍵となっていることを明らかにした。

(3) 電荷移動塩との接触界面 次に本研究では、すでに電荷移動が行われている電荷移動塩に対して、ドナーまたはアクセプター分子を貼り合わせることで、その接触界面で更に電荷移動が生じるのではないかと考えた。ここで電荷移動塩として、常圧下では絶縁体であるが、圧力下において超伝導体となる Mott 絶縁体 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ を使用し、この κ -塩単結晶にドナー結晶である

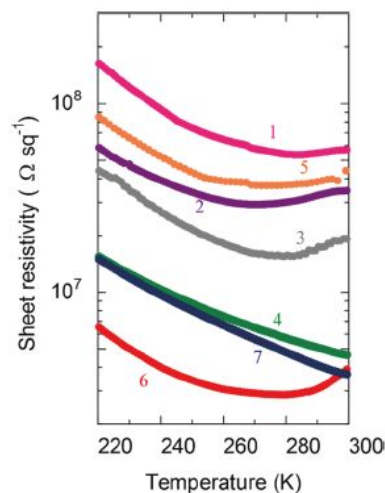


図4 各接触界面の面抵抗の温度依存性

rubrene や ET 単結晶を接触させ、その界面で生じる電荷移動および電荷輸送特性を詳細に調べた。図 5 に接触を行っていない as-grown の κ -塩単結晶表面の面抵抗およびルブレ単結晶を接触させた界面の面抵抗の温度依存性を示した。図からも明らかなように κ -塩単結晶の面抵抗は、接触によって大幅に減少した。更にもその温度依存性は、温度低下に伴って減少する金属的な輸送特性が観察された。これは図 3 に示すようにドナー性 rubrene を貼り合わせたことで、ET ダイマーへのキャリア注入が行われたと考えている。

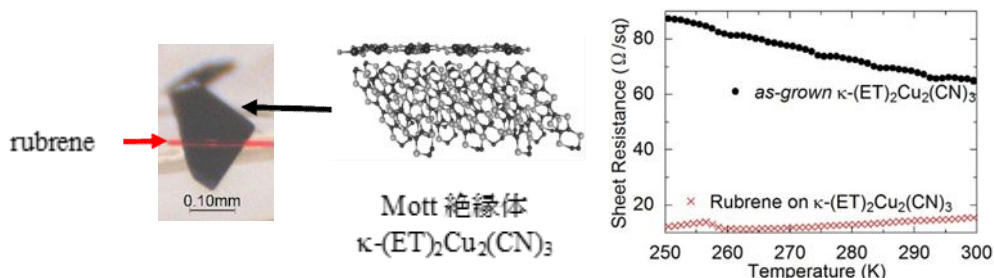


図 5 Mott 絶縁体 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ 結晶と rubrene 結晶による接触界面(左)とその界面の面抵抗の温度依存性(右)

(4) スイッチング機能の発見 さらに本研究では、物質群を用いて接触界面においてスイッチング機能が発現することを見出した。図 6 はアクセプター F₂TCNQ の結晶に電子供与性ドナー TMTTF の単結晶を単純に接触させた界面(図 1 下)の電流電圧特性である。この界面の輸送特性は、オームの法則に従わず、200 V/cm で $2.8 \times 10^{12} \Omega/\text{sq}$ の高抵抗状態から $1.1 \times 10^7 \Omega/\text{sq}$ の低抵抗状態へとスイッチングをする。その on/off 比は 5 桁にもものぼり、この低抵抗状態は、印加電圧が反転するまで保持される。つまり 5 桁もの抵抗変化を伴う高性能有機ランダムアクセスメモリ (RAM) の常温での動作を確認した。今後のこの機能のメカニズムを明らかにしたいと考えている。

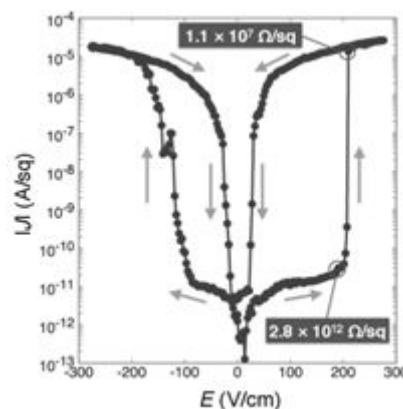


図 6 有機結晶接触界面に発現するスイッチング機能

< 引用文献 >

Takahashi, Y.; Hayakawa, K.; Takayama, K.; Yokokura, S.; Harada, J.; Hasegawa, H.; Inabe, T. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 993–998.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

Shimada Takuro, Takahashi Yukihiro, Harada Jun, Hasegawa Hiroyuki, Inabe Tamotsu, “Band-Like Carrier Transport at the Single-Crystal Contact Interfaces between 2,5-Difluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane and Electron Donors” *The Journals of Physical Chemistry Letters*, *9*, 420-424 (2018) 査読あり
DOI: 10.1021/acs.jpcllett.7b03053

[学会発表] (計 9 件)

Yukihiro Takahashi, “Band-Like Carrier Transport at the Single Crystal Contact Interfaces between Electron Donor and Acceptor”, 14th International Conference on Organic Electronics (2018)
Kenshiro Ishida, Yukihiro Takahashi, yohei saito, Jun Harada, Atsushi Kawamoto, Tamotsu Inabe, “Transport Property of Hetero-junction Interface Formed by Organic Mott Insulator”, 14th International Conference on Organic Electronics (2018)
Eri Tanaka, Yukihiro Takahashi, Mika Takehisa, Jun Harada, Reiji Kumai and Tamotsu Inabe, “Structures and Transport Properties of Semiconducting Framework formed with Charge Transfer Complex”, 14th International Conference on Organic Electronics (2018)
石田 謙史郎, 高橋 幸裕, 斎藤 洋平, 原田 潤, 河本 充司, 稲辺 保, 「有機 Mott 絶縁体とドナー性分子結晶からなる接触界面の輸送特性」, 日本化学会第 98 春季年会(2018)
石田謙史郎, 高橋幸裕, 原田潤, 稲辺保, 「有機単結晶ヘテロ接合界面で生じる電荷移動」, 日本化学会北海道支部 2017 年冬季研究発表会 (2017)

石田 謙史郎, 斎藤 洋平, 高橋 幸裕, 原田 潤, 稲辺 保, 河本 充司, 「分子結晶の接触による有機 Mott 絶縁体への化学的電荷注入」, 第 11 回分子科学討論会 (2017)
島田拓郎, 高橋幸裕, 原田潤, 稲辺保, 「有機単結晶ヘテロ接合界面のキャリア輸送特性」, 日本化学会 第 97 春季年会 (2017)
高橋幸裕, 島田拓郎, 原田潤, 稲辺保, 「ドナー結晶とアクセプター結晶の接触界面で生じる電荷移動」, 第 10 回分子科学討論会 (2016)
Yukihiko Takahashi, Takuro Shimada, Jun Harada, and Tamotsu Inabe, “Electric Conduction Properties at the Contact Interface between Electron Donor and Acceptor Single Crystals”, *Electrochim. Acta* 2016 (2016)

〔その他〕

ホームページ等

<https://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~ekitai/>

6. 研究組織

(1) 研究協力者

研究協力者氏名：稲辺 保

ローマ字氏名：(INABE tamotsu)

研究協力者氏名：原田 潤

ローマ字氏名：(HARADA jun)

研究協力者氏名：島田 拓郎

ローマ字氏名：(Shimada takuro)

研究協力者氏名：横倉 聖也

ローマ字氏名：(YOKOKURA seiya)

研究協力者氏名：石田 謙史郎

ローマ字氏名：(ISHIDA kenshiro)

研究協力者氏名：田中 恵理

ローマ字氏名：(TAKNAKA eri)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。