

有機固体表面をレアメタルの代替とする試み

所属：北海道大学 理学研究院 化学部門

助成対象者：高橋 幸裕

共同研究者： なし

概要

本研究は、電子供与性分子結晶と電子受容性分子結晶を物理的に接触させた界面にて生じる機能を系統的に探索し、有機物の表面をレアメタルの代替とすることを目的とした。系統的な調査を行った結果、いくつかの透明電極として有望な有機物の組み合わせを見出した。これは現在太陽電池やエレクトロルミネッセンス素子に用いられる透明電極の材料となるインジウムの代替となりうると期待している。更に、低い印加電圧での高抵抗状態と高い印加電圧の低抵抗状態のスイッチングを示す界面を発見し、有機物の接触界面で生じる新たな機能を見出している。またこれらの界面で生じる電荷移動現象の系統的な調査結果をまとめたものが、学術誌に掲載された。

abstract

In this research, we aimed to systematically search the function occurring at the interface where the electron donating molecular crystal and the electron accepting molecular crystal were physically brought into contact, and aimed at substituting the surface of the organic matter for the rare metal. As a result of a systematic survey, we found a promising combination of organic substances as some transparent electrodes. We expect that this can be a substitute for indium, which is a material for transparent electrodes currently used for solar cells and electroluminescent devices. In addition, we have found an interface showing switching

between a high resistance state at low applied voltage and low resistance state with high applied voltage, and found new functions occurring at the contact interface of organic matter. Also, a systematic survey of charge transfer phenomena occurring at these interfaces is summarized in an academic journal.

研究内容

「背景」

現代の電子機器には、太陽電池や高性能半導体、メモリー素子など多様な機能を持つ素子が用いられている。これらの有用な素子のほぼすべてには希少元素と呼ばれる埋蔵量や流通量が少ない元素が用いられている。近年に見られる世界的なデジタル技術の発展により、近い未来には希少元素が不足すること明らかである。特に我が国のような資源の少ない国にとっては、希少元素を容易に入手可能な安価な物質で代替してゆく元素戦略は、持続可能な社会の確立に向けて重要な課題である。

私は、『電子を与え易い分子（ドナー分子）の結晶と受け取り易い分子（アクセプター分子）の結晶を接触させるとその界面に良伝導性の機能が生じる』という先行研究[1]に興味を持ち（図1）、これまで有機の半導体-半導体接触界面で生じる物理現象について詳細な研究を行ってきた。その結果①ドナー結晶とアクセプター結晶の接触界面では多量の電荷移動が生じること[2,3]、及び②その組み合わせは、一般的にドナー分子およびアクセプター分子と呼ばれる分子であれば何でもよいことも明らかにした。

「目的」

このことから私は、有機結晶の表面が、希少元素の代替となり得ることに気が付いた。①

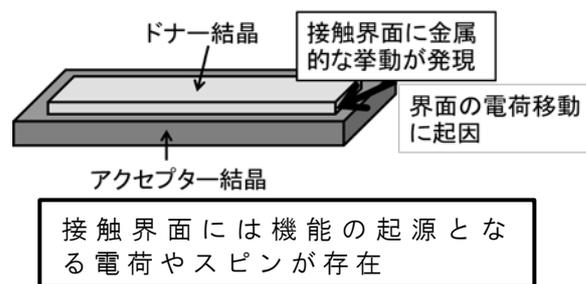


図1 本研究で注目した有機固体接触界面

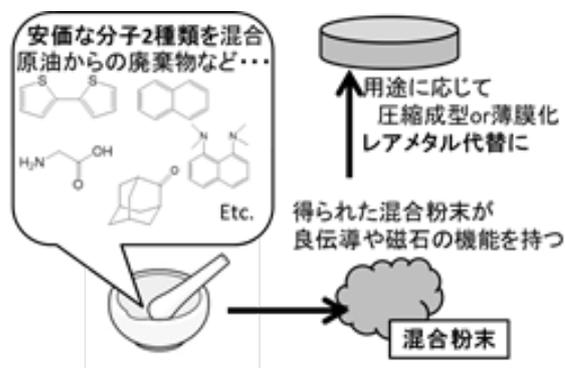


図2 本研究の最終的な目標とする機能創製の為の新手法

の際、両結晶の接触界面では、機能の起源である不対電子が存在することになる（図2）。この不対電子が結晶中を自由に動けば、電気伝導機能を有し、更に可視光を吸収しない芳香族分子を用いれば透明電極が作れる。また、電荷が局在するような構造（芳香環を持たない）の分子を用いれば磁石を作ることも出来るのである。②の結果から用いる分子は原油の廃棄物や既に大量合成ルートが確立されている物質群から選んでも良いのである。つまり従来インジウムやネオジウム等レアメタルと呼ばれる元素を原料としなければ得られなかった機能を、安価な炭化水素同士の接触により得られる可能性がある（図2）。本研究では、有機結晶同士の接触という簡易で安価な手法によって得られる機能を広範囲に探索し、その起源を明らかにすることを目的とした。

「結果」

図3に示すような様々な電子供与性分子と電子受容性分子の結晶を接触させ、様々な接触界面を作製した。その結果、これらの界面で生じる電荷移動現象を深く理解する結果が得られた。この結果を学術論文としてまとめ、アメリカ化学会の雑誌に掲載された。また本論文に、透明電極として応用できる可能性のあるいくつかの組み合わせを示した。

この他の様々な分子を用いて接触界面に生じる機能の探索を行ったところ、ある結晶接触界面の面抵抗は、低電圧下では、高い抵抗を示したが、高電圧下では、抵抗値が数桁も低くなる低抵抗状態へとスイッチした。更にこの低抵抗状態は電圧をゼロに戻しても保持されるという電圧印加型のメモリー機能を示した。この機能は、ランダムアクセスメモリーとしての応用が期待される。このように安価な有機結晶接触界面で透明電極やメモリー等の様々な機能性が発現することを見出した。

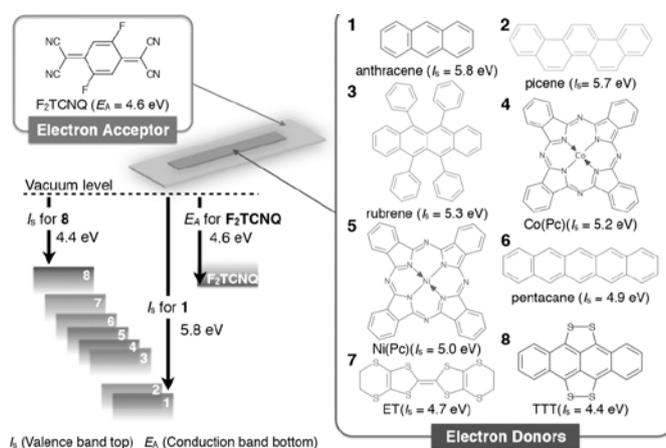


図3 様々ドナー（右）をアクセプターに対して系統的に接触させ、接触界面で生じる電荷移動現象について明らかにした。（発表論文より）

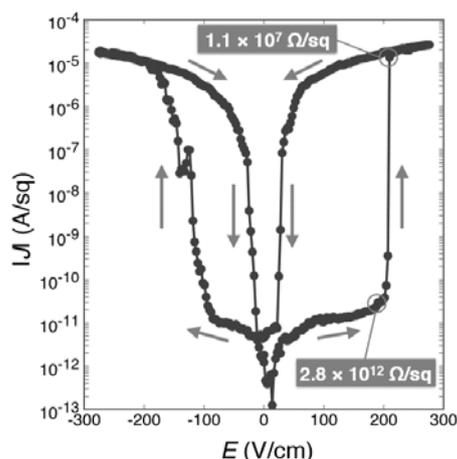


図4 ドナー結晶とアクセプター結晶の界面で見られるスイッチング挙動。有機結晶表面にメモリーの機能を付与した。

「今後」

今後は、まず今回見出されたメモリー機能の起源解明を行い薄膜状態での機能発現を試みる。また磁性などを中心に安価な有機結晶接触界面で生じる機能を探査し、レアメタルの代替となるような機能の発現を目指したいと考えている。

引用文献

[1] H. Alves, et al., *Nature Mater.* 7, 574 (2008) [2] Y. Takahashi, et al., *J. Phys. Chem. C* 116, 700 (2012) [3] Y. Takahashi, et al., *Chem. Mater.* 26, 993 (2014)

本助成に関わる成果物

[論文発表]

Takuro Shimada, Yukihiro Takahashi, Jun Harada, Hiroyuki Hasegawa, and Tamotsu Inabe. "Band-Like Carrier Transport at the Single-Crystal Contact Interfaces between 2,5-Difluoro-7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane and Electron Donors." *J. Phys. Chem. Lett.* 9, 420-24 (2018).

[口頭発表]

(1) 2016年 第10回分子科学討論会

9月13日～15日 神戸ファッションセンター

『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』

高橋 幸裕, 島田 拓郎, 原田 潤, 稲辺 保

(2) 2017年 日本化学会 第97回春季年会

3月16日～19日 慶應義塾大学 日吉キャンパス

『有機単結晶ヘテロ接合界面のキャリア輸送特性 (北大院総化)』

島田拓郎・高橋幸裕・原田潤・稲辺保

[ポスター発表]

2016年 8th International Conference on Molecular Electronics (ElecMol2016)

Electric Conduction Properties at the Contact Interface between Electron Donor and Acceptor Single Crystals

Yukihiro Takahashi, Takuro Shimada, Jun Harada, and Tamotsu Inabea,