

分子性導体マイクロ/ナノ結晶の基板上成長と物性測定

(理研¹・JST-CREST²・東邦大³)

山本浩史^{1,2}、川相義高^{1,3}、池田睦^{1,3}、加藤礼三^{1,2,3}

【序】

分子性導体の結晶は通常荷電分子から構成されるため、蒸気圧や溶媒に対する溶解度が低い。従って無機半導体や有機FETで使われている蒸着やスピコートといった手法がなじまず、微小デバイス構造を作製するのが困難であった。我々はこれに対して基板上にパターニングした電極の表面で直接、化学反応あるいは電気化学反応を行うことによって結晶成長を行い、分子性導体の微小結晶をSiO₂/Si基板上に配置することに成功した。結晶は電極から直接自己組織的に成長してくるため、結晶と電極との接合は良好で、室温から4Kまでの2端子あるいは4端子抵抗測定が可能となる。また、これまでにこうした基板上的結晶を用いて(DMe-DCNQI)₂Agによる整流素子・メモリー素子を作製したり、-(BEDT-TTF)₂I₃へのバックゲート電極による電界効果を測定したりすることにも成功している[1-3]。一方、このような手法を用いて分子性導体の相転移について検討を行おうとすると、「基板上」という特殊な環境におかれたサンプルの基本的な振る舞いについて調べる必要があることが明らかになってきた。今回はこうした基板上的結晶を用いて数種の分子性導体の物性測定を行ったので報告する。(DMe-DCNQI = 2,5-dimethyl-N,N'-dicyanoquinonediimine, BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

【DMe-DCNQI 塩】

これまでに図1の左に示すような太さ100 nmの(DMe-DCNQI-*d7*)₂Cu微結晶をSiO₂/Si基板上に成長させて4端子抵抗測定を行ったところ、図1右bにあるように通常の結晶の挙

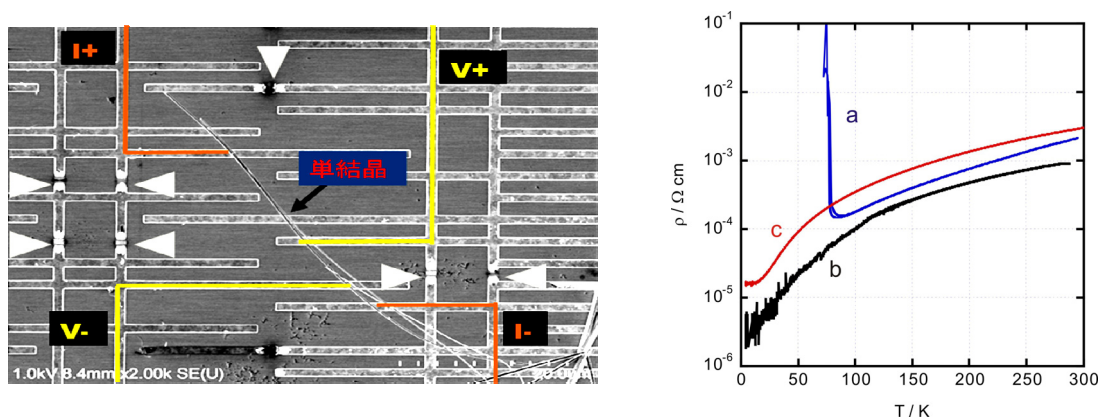


図1 (左) 基板上的(DMe-DCNQI-*d7*)₂Cu 微結晶のSEM像。電極を白矢印の箇所でレーザー切断して4つに分割してある。4つの電極をそれぞれI+, V+, V-, I-と割り振ると、4端子測定が可能になる。結晶の太さは約100 nm。(右) (DMe-DCNQI-*d7*)₂Cu 電気抵抗の温度依存性。aはバルク結晶のもので80 Kで金属 - 絶縁体転移を起こす。一方bは左図ナノ結晶のもの、cは太さ数μmの結晶を基板に固定して測定したもので、いずれも低温まで金属的な挙動を示す。

動（図1右 a）とは異なる振る舞いを示すことが明らかになっていた。今回これに対してバルク（太さ $3\mu\text{m}$ 程度）結晶をシリコン基板にエポキシ樹脂で接着し、抵抗測定を行ったところ、ナノ結晶とほぼ同様の挙動（図1右 c）を示すことが判明した。この現象は、基板とサンプルの熱膨張係数が大きく異なることから起きたものと考えると理解できる。すなわち、分子性導体の熱膨張係数は室温付近でおよそ $10 \sim 100$ ($\times 10^{-6}/\text{K}$) のオーダーであることが知られているが、この値はシリコンの数値 ($2 \times 10^{-6}/\text{K}$) と比べるとかなり大きい。従って基板上の結晶と自由な結晶を比較すると、自由な結晶では温度低下とともに結晶が収縮して分子間の重なり積分が増大するのに対して、基板上の結晶では収縮が抑制されて分子間移動積分の変化が小さいのではないかと推測できる。我々は実際に(DMe-DCNQI) $_2$ Agについても測定を行い、この推測を裏付けるような結果を得た。(DMe-DCNQI) $_2$ Ag は室温付近で既に電荷ギャップが開いていることがX線などの測定結果から知られているが、実際の電気抵抗は弱い金属的な振る舞いを示す。しかし今回我々がこの物質の4端子抵抗を基板上で測定したところ、室温から100 K付近まで一様な活性化エネルギーで表される熱活性化型の挙動を観測した（図2）。これも「基板上」という特殊な環境のもとで格子の収縮が抑制され、分子間移動積分の変化の影響が取り除かれたためではないかと考えるとつじつまが合うように思われる。

【BEDT-TTF 塩】

一方、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ や κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu [N(CN) $_2$]Br についても室温から4 Kまで電気抵抗の振る舞いを観測した。前者では金属 - 絶縁体転移の転移温度上昇が見られ、また後者では100 K付近で緩やかな極大を持った後、徐々に抵抗値が減少し、5 K付近から再び上昇するという挙動を得た（図3）。これらの結晶についても、やはり分子間移動積分の変化がキャンセルされた影響が出ているのではないかと推測出来る。なお、これらのサンプルはその電界効果についても興味を持たれるので、その試みについても報告する。

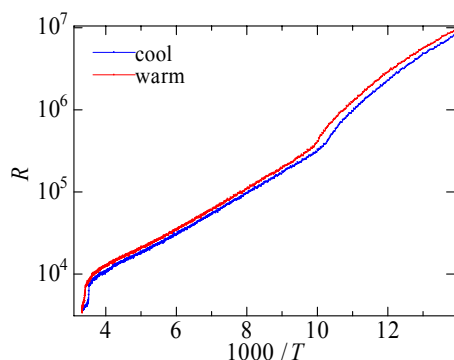


図2 (DMe-DCNQI) $_2$ Ag の抵抗測定結果

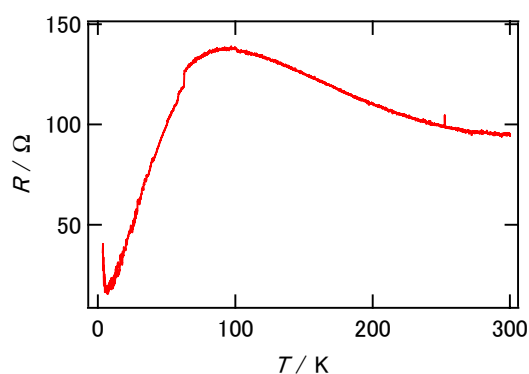


図3 (BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br の抵抗測定結果

- [1] H. M. Yamamoto, H. Ito, K. Shigeto, K. Tsukagoshi, and R. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 700-701 (2006).
- [2] H. M. Yamamoto, H. Ito, K. Shigeto, I. Yagi, K. Tsukagoshi, and R. Kato, *J. Low Temp. Phys.*, **142**, 215-220 (2006).
- [3] H. M. Yamamoto, H. Ito, M. Ikeda, R. Kato, K. Shigeto, and K. Tsukagoshi, *Multifunctional Conducting Molecular Materials*, ed. by G. Saito, et al, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 97-100 (2007).