

有機単結晶界面への接触型ドーピング

(北大院総化)○早川 溪・高橋幸裕・内藤俊雄・稲辺 保

【序】

一般に、電子供与性分子(ドナー)と電子受容性分子(アクセプター)からなる電荷移動錯体は分子のイオン化ポテンシャルと電子親和力の相関や結晶構造に起因した様々な輸送特性を示す。電荷移動錯体TTF-TCNQは、結晶中で部分的に酸化されたTTFと部分的に還元されたTCNQが

それぞれ一次元のカラムを形成することによって室温で約 300 S cm^{-1} という高い伝導度を示すことは広く知られている。

しかしながら近年、錯体状態ではなくTTF単結晶とTCNQ単結晶を貼りあわせた接触界面においても高伝導性が認められると報告された[1]。この結果は単結晶の接触界面でキャリア注入が起こったためだと著者らは主張している。接触によるキャリア注入という技術は新規分子デバイスへの応用が期待され、多くの研究者にとって非常に興味深い対象となっている。ここで我々は、図1のように配置したサンプルを用いて文献の実験結果の再現性を確認するとともに接触界面における高伝導性の起源を明らかにするための実験を行った。また、様々なドナーとアクセプターを貼り合わせ、接触界面での導電性を調べた。

【実験】

十分に精製したドナー(TTF)またはアクセプター(TCNQまたはp-クロロニル(CA))分子を再結晶および気流法で結晶化し、これらを貼りあわせることで出来る接触界面の端に分子を溶解しない水を溶剤とするカーボンペーストで端子を作り(図1)、電流-電圧特性測定と電気抵抗値の温度依存性測定を行った。

さらに、接触界面での高伝導性の起源を明らかにするために、TCNQ結晶に一度TTFを接触させ良伝導化を確認した後、再びTTFを除去したTCNQ結晶表面のAFMを用いての観察や、TCNQの濃度を変化させたTTFとTCNQの混合物の赤外分光測定などを行った。

また、TCNQ等のアクセプターと電荷移動錯体を作らないフタロシアニン系のドナーであるNiPcを同様の方法で結晶化し、TCNQ、DDQと貼り合わせた接触界面についての電流-電圧特性測定と電気抵抗値の温度依存性測定を行った。

【結果・考察】

TTF単結晶とTCNQ単結晶の接触界面およびTTF単結晶とCA単結晶の接触界面の電流-電圧特性測定と電気抵抗値の温度依存性測定を行った。室温の面抵抗値は、TTF-TCNQ接触界面において約 $60 \text{ k}\Omega \text{ sq}^{-1}$ 、TTF-CA接触界面において約 $500 \text{ k}\Omega \text{ sq}^{-1}$ となり、どちらも絶縁体である単成分のTTF単結晶、TCNQ単結晶、CA単結晶の面抵抗値と比べはるかに低い値となった。図2に両方の

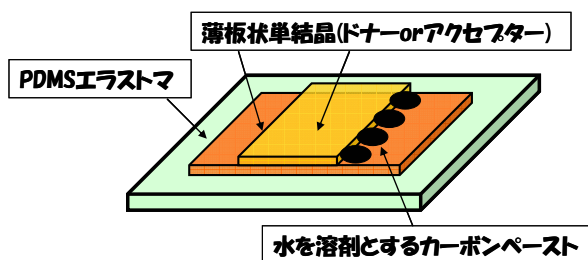


図1 貼り合わせ模式図

接触界面の面抵抗値の温度依存性を示す。
TTF-TCNQ接触界面では230-300 Kの範囲で金属的挙動を示し、既報の再現性を確認した。一方、TTF-CA接触界面では測定可能な温度範囲では半導体的挙動を示した。

粉末のTTFと接触していないTCNQ結晶の表面が平坦であることをAFMで確認したが、高伝導化が確認されたTCNQ結晶の表面には、昨年渡辺らによって報告された物と同様にまばらに突起物が観察された(図3)[2]。さらに、TTFとTCNQの混合物の赤外分光測定(図4)では錯体のピークが見えていることから突起物はTTF-TCNQ錯体であると考えられ、これが高伝導化に関与していると考えられる。また、まばらに存在する突起物同士にコンタクトがないことと赤外分光で-1価のピークが見えていることから錯形成とともに結晶表面層へのキャリア注入による高伝導化も起きているのではないかと考えられる。

一方、TCNQ等のアクセプターと電荷移動錯体を作らないNiPcを用いた実験でも、NiPc-TCNQ接触界面およびNiPc-DDQ接触界面における電流-電圧特性測定から、単成分のNiPc単結晶、TCNQ単結晶、DDQ単結晶と比べ高伝導化が確認された(図5)。これらの結果は錯形成を伴わないキャリア注入による高伝導化であると考えられる。本講演では、この他の様々な測定結果と共に接触界面の輸送特性について議論する。

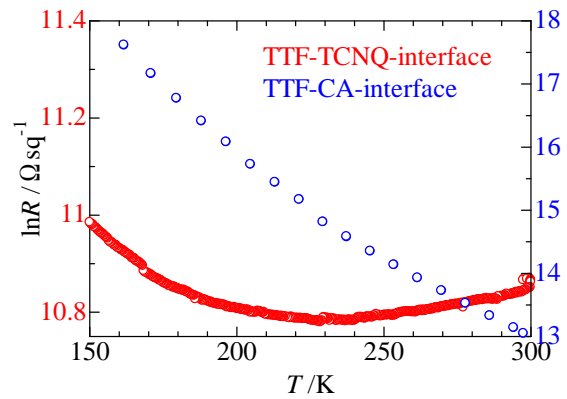


図2 温度依存性

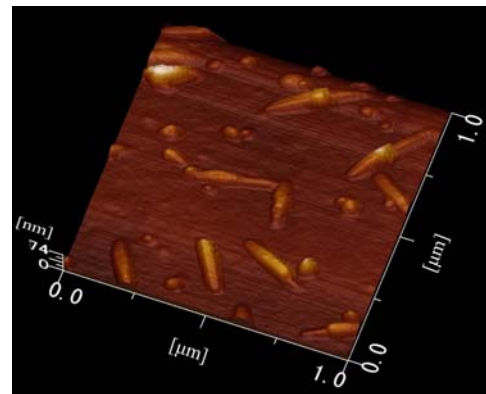


図3 AFM像

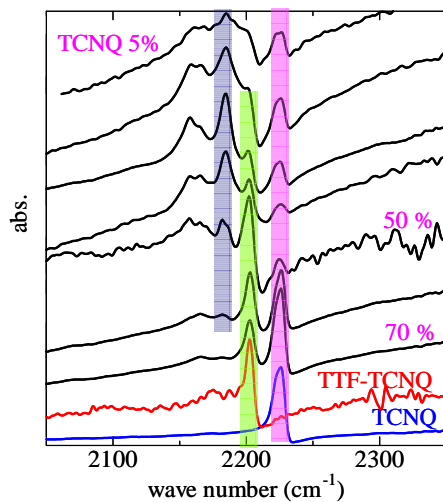


図4 赤外分光

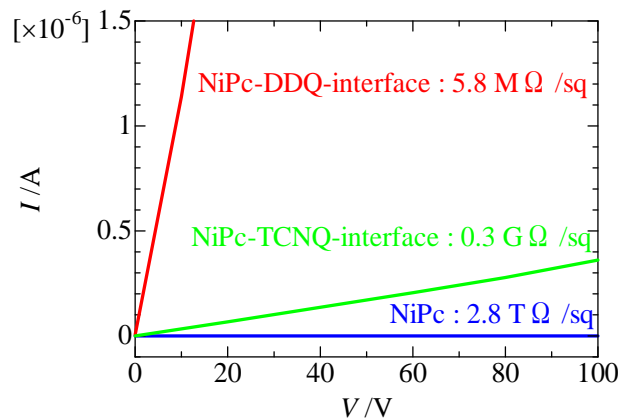


図5 電流-電圧特性

[1] H. Alves, and A. F. Morpurgo, *et al.*, *Nature Mater.*, 7, 574-580, 2008.

[2] 渡辺、野内、谷垣、日本物理学会第65回年次大会