

分子結晶表面への結晶接触型キャリアドーピング

(北大院・理¹、北大院・総化²、JST-CREST³)

○高橋 幸裕^{1,3}、早川 溪²、中川 裕貴²、横倉 聖也²、
長谷川 裕之³、稲辺 保^{2,3}

【序】

電子供与性分子 TTF と電子受容性分子 TCNQ は、有機溶媒中で混合することで電荷移動錯体 TTF-TCNQ となり、結晶中で部分的に電荷移動した TTF と TCNQ がそれぞれ 1 次元伝導カラムを形成する。その結果、本物質は室温で 300 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 結晶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 [1]、基礎科学や産業の分野においても注目を集めている。これまでに我々は、この測定の再現性を確認し、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、図 1 に示すように、TTF 単結晶と TCNQ 単結晶の接触界面には、長さ 100~500 nm、幅 20~100 nm の電荷移動錯体 TTF-TCNQ 結晶が成長していることが AFM 像より明らかとなった (図 1 左)。しかしながら、図からも明らかなように TCNQ 結晶表面に成長した TTF-TCNQ ナノ結晶は、結晶間のネットワークを持たず、この TTF-TCNQ 結晶のみが高伝導化の起源ではないことが示唆された。そこでラマン分光により、この表面をより詳細に解析したところ TCNQ⁻¹ ラジカルの存在が確認され、TTF 結晶と TCNQ 結晶接触界面における金属的な挙動は、界面に成長する TTF-TCNQ ナノ結晶と中性 TCNQ 結晶表面に生成した TCNQ⁻¹ によるものであることを明らかにした。

ここで我々は、前者の現象に注目した。TTF 接触により、TCNQ 結晶表面に TTF-TCNQ ナノ結晶が成長することは、TTF 分子が TCNQ 結晶表面から TCNQ 分子を引き抜いていることを示唆している。つまりドナー分子とアクセプター分子からなる電荷移動錯体結晶表面に TTF 分子を接触させることで、その結晶表面に①TTF をドナーとしたナノサイズの電荷移動錯体結晶と、②TTF にアクセプター分子が引き抜かれることでドーピングされた電荷移動錯体表面が得られることが期待できる (図 1 右)。

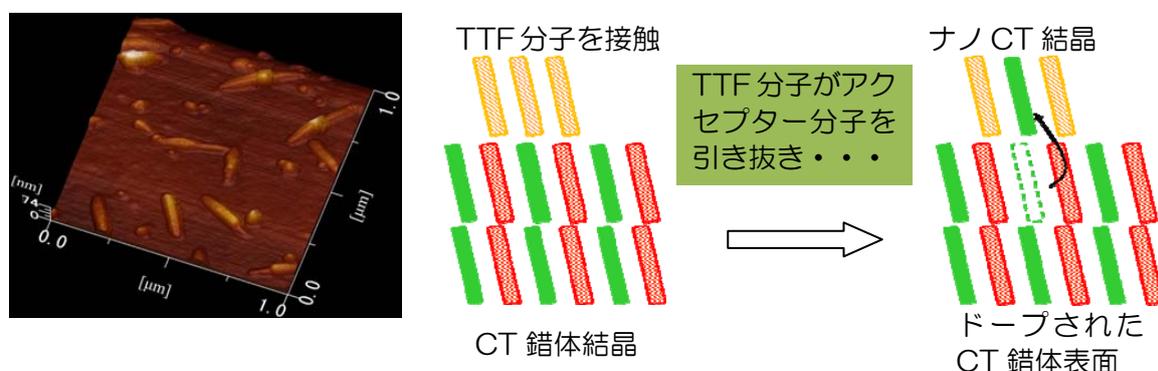


図 1 TTF 結晶を接触させた TCNQ 結晶表面 (左) と電荷移動錯体上に TTF 結晶を接触させた際の電荷移動錯体結晶の表面状態の模式図 (右)

【実験・考察】

まず①の TTF 分子と接触させ、表面にナノサイズの電荷移動錯体結晶を成長させる試みとして、TCNQ を構成分子とする電荷移動錯体 Anthracene-TCNQ を用いた。本錯体は非常に弱い電荷移動相互作用で錯形成した交互積層型の錯体でありCTギャップは1.5 eV、常温で比抵抗が1 GΩ cm 以上の絶縁体である。本錯体に TTF を接触させたところ、表面の面抵抗は、20 kΩ/sq まで低抵抗化した。ラマン分光とAFM 測定により、接触表面の状態を解析したところ、Anthracene-TCNQ 単結晶上に長さ20~30 nm の TTF-TCNQ の針状微結晶が並行に成長していることが確認された。更に、このようにして得られた TTF-TCNQ ナノ結晶の電気伝導度の温度依存性は、バルクのものとは異なる挙動を示していた。

次に②のドーパされた電荷移動錯体結晶表面の作製を目的とした実験では、有機モット絶縁体である ET-F₂TCNQ を用いた。この錯体は、構成分子である ET 分子の強い side-by-side 相互作用により伝導バンドが、1/2 の占有率で絶縁化(0.2 MΩ cm)した錯体である[2]。ここで、本錯体に TTF を接触させることで、結晶表面に TTF-F₂TCNQ が成長すると予想されるが、この TTF-F₂TCNQ も完全電荷移動した絶縁体(2 MΩ cm)であることを注記しておく。TTF 結晶を ET-F₂TCNQ 単結晶表面に接触させた際の写真を図2(上)に示した。

TTF 結晶の接触前後では、TTF を接触させた部分のみが変色し、表面の粗さも増していた。この変色は、TTF-F₂TCNQ 微結晶がモット絶縁体結晶表面に成長したものである。ここで直流2端子法により TTF 結晶と接触をしていない部分と接触をしていた部分の面抵抗を測定したところ、前者の面抵抗は、約 200kΩ/sq であったのに対し、接触後の面抵抗は約 5kΩ/sq と2桁近く低抵抗化することが確認された。モット絶縁体上に比抵抗 2 MΩ cm の TTF-F₂TCNQ を成長させることで、このような低抵抗化が生じるメカニズムは、ラマン分光により明らかになった(図2下)。図から明らかなように TTF 結晶の接触後では、ET-F₂TCNQ 表面に TTF-F₂TCNQ に由来するピークと共に中性の ET⁰ のピークが観測された。つまり ET-F₂TCNQ 結晶表面は、TTF の接触により部分的に F₂TCNQ⁻¹ が引き抜かれ、(ET⁺¹)_{1-x}(ET⁰)_x(F₂TCNQ⁻¹)_{1-x} の状態になっていることが明らかになり、ET⁰ の注入がこの低抵抗化の起源であると考えられる。本講演では、TTF を接触させた電荷移動錯体結晶表面の電子状態とその輸送特性について詳細に議論する。

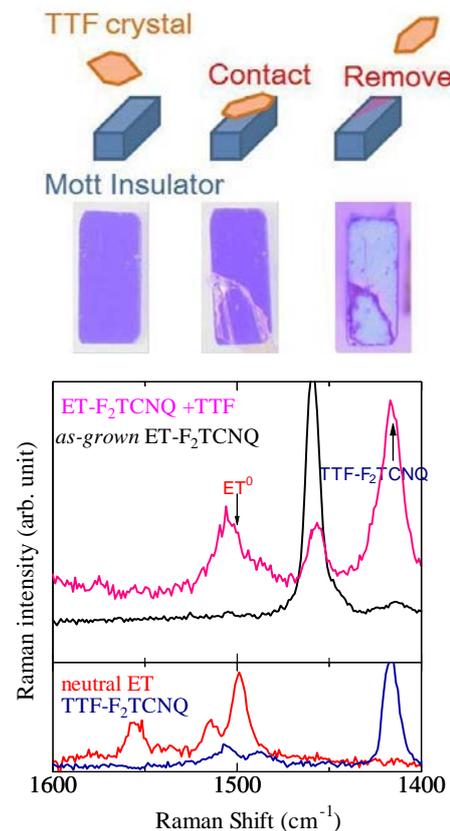


図2 TTF を接触させた ET-F₂TCNQ 結晶表面の写真(上)と接触部分のラマンスペクトル(下)

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

[2] T. Hasegawa, *et. al.*, *Solid State Commun.*, **103**, 489-493 (1997).