

## 分子結晶表面に成長する導電性ナノサイズ結晶

(北大院・総化<sup>1</sup>、北大院・理<sup>2</sup>、JST-CREST<sup>3</sup>)○早川 溪<sup>1</sup>、高橋 幸裕<sup>2,3</sup>、横倉 聖也<sup>1</sup>、長谷川 裕之<sup>2,3</sup>、稲辺 保<sup>2,3</sup>

## 【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  $300 \text{ S cm}^{-1}$  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 単結晶を貼り合わせた接触界面においても高伝導性が認められるという報告がなされ[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、この文献の測定結果の再現性の確認とそのメカニズムの解明に向けた様々な実験を行った。その結果、図 1 に示すように、TTF 単結晶と TCNQ 単結晶の接触界面は、230~300 K までの温度領域で金属的な輸送特性を示し(図 1 上)、その接触界面には、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 下)。しかしながら、図からも明らかのように 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<sup>-1</sup>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 TCNQ<sup>0</sup>結晶表面に生成した TCNQ<sup>-1</sup>によるものであることを明らかにしてきた。

ここで我々は、TTF 結晶の接触によって TCNQ 結晶表面に TTF-TCNQ 結晶が成長した現象に注目した。この現象は、TTF 分子が既に分子間力によって格子を形成している中性 TCNQ 結晶から TCNQ 分子を引き抜き、電荷移動錯体として再成長していることを示唆している。さらにその成長した電荷移動錯体は、ナノサイズの結晶でありバルク結晶とは異なる輸送特性を示すことが期待される。本研究では、中性の TCNQ 結晶よりも強い相互作用で結晶化をしている電荷移動錯体結晶においても TTF によるアクセプター分子の引き抜きが行われるかを検証し、電荷移動錯体上に成長した TTF をドナーとした電荷移動錯体ナノ結晶の輸送特性を詳細に検討した。

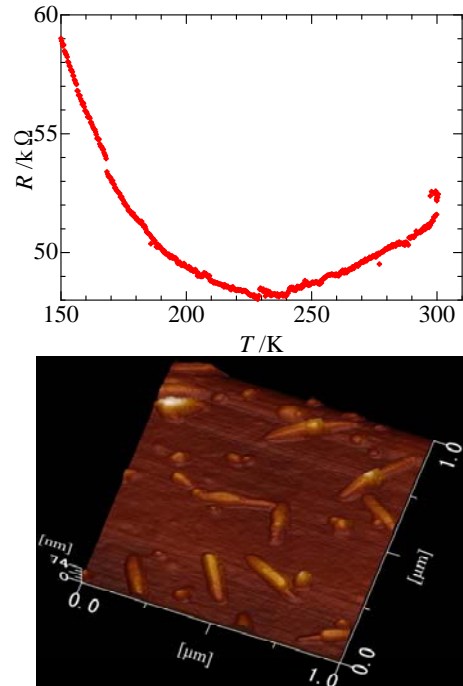


図 1 TTF/TCNQ 結晶接触界面の比抵抗の温度依存性(上)とその接触界面の AFM 像(下)

## 【実験・考察】

本実験では、基板となる電荷移動錯体結晶に Anthracene-TCNQ を用いた。この錯体は TCNQ を構成分子とした弱い電荷移動相互作用(CT ギャップ $\approx 0.8$  eV)を持つ交互積層型の錯体であり、TTF 結晶を表面に接触させることで本錯体から TCNQ が引き抜かれ、結晶表面に TTF-TCNQ 結晶が成長することが期待される。

十分に精製した Anthracene と TCNQ を共昇華法により反応させ Anthracene-TCNQ 単結晶を得た。この結晶表面に粉末の TTF を接触させ、その後粉末を除去することで Anthracene-TCNQ 結晶/TTF 結晶接触界面を作製し、測定を行った。

図 2 上に Anthracene-TCNQ の電流-電圧特性について TTF 接触前を実線、接触後を破線で示した。図から明らかなように、接触前は  $900 \text{ M}\Omega \text{ sq}^{-1}$  であった面抵抗が、TTF の接触により  $4 \text{ k}\Omega \text{ sq}^{-1}$  となり、接触の前後で 5 桁以上もの低抵抗化を確認した。この面抵抗の温度依存性を Anthracene-TCNQ 結晶の分子積層軸に沿って直流 4 端子法にて測定したところ  $190\text{-}300 \text{ K}$  の領域で金属的な挙動が観測された。この金属化のメカニズムを明らかにするため、反射ラマン分光測定を行ったところ、本錯体結晶上に TTF-TCNQ 由来のピークが観測されたことから、このナノ結晶が TTF-TCNQ であることが確認され、TTF 分子はすでに電荷移動相互作用によって結晶化した固体からもアクセプター分子である TCNQ を引き抜けることが明らかとなった。さらに AFM により表面状態を解析したところ Anthracene-TCNQ/TTF 結晶接触界面には、 $20\text{-}30 \text{ nm}$  の結晶が Anthracene-TCNQ の分子積層軸に沿って整列していることが明らかになり(図 2 下)、この 1 次元的に配列した TTF-TCNQ ナノ結晶が金属化の起源であると考えられる。ここで、バルクの TTF-TCNQ 結晶は、低温  $53 \text{ K}$  でパイエルス相転移とよばれる金属-絶縁体転移をすることが知られているが、Anthracene-TCNQ 上に成長したナノサイズ TTF-TCNQ 結晶は、 $53 \text{ K}$  においても面抵抗の温度依存性にパイエルス相転移に起因する高抵抗化を示さなかった。これは、TTF-TCNQ のナノサイズ効果、もしくは電荷移動錯体上に成長したことに起因する TTF-TCNQ 微結晶への物理的、電子的な摂動に起因するものと考えている。本講演では、接触表面に成長した TTF-TCNQ ナノ結晶とその輸送特性について詳細に報告する。

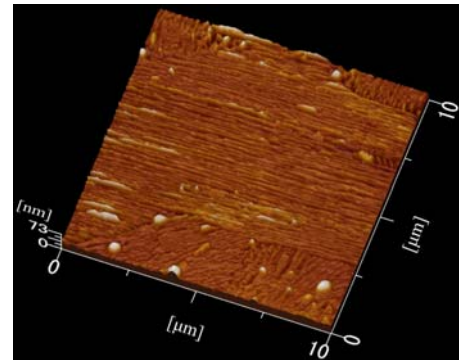
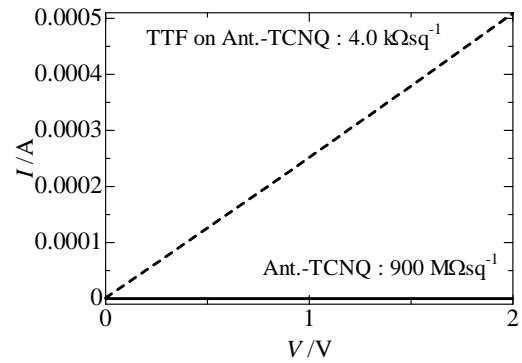


図 2 Anthracene-TCNQ 結晶及び TTF/Anthracene-TCNQ 結晶接触界面の電流-電圧特性(上)と TTF/Anthracene-TCNQ 結晶接触界面の AFM 像(下)

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