

## 有機 Mott 絶縁体結晶への接触型ドーピング

(北大院・総化<sup>1</sup>, 北大院・理<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>)

○中川 裕貴<sup>1</sup>, 高橋 幸裕<sup>2,3</sup>, 長谷川 裕之<sup>2,3</sup>, 稲辺 保<sup>2,3</sup>

### 【序】

電子供与性（ドナー）分子である TTF と電子受容性（アクセプター）分子 TCNQ からなる TTF-TCNQ 電荷移動錯体は部分的な電荷移動を示し、金属的な輸送特性を示すことで知られているが、近年、TTF 結晶と TCNQ 結晶の接触界面においても金属的な輸送特性が観測されるという非常に興味深い報告がなされた[1]。TTF-TCNQ 電荷移動錯体は、部分的に電荷移動した TTF の 1 次元カラムと TCNQ の 1 次元カラムが隣り合うように配置することで、金属的な挙動を示すと考えられていたが、接触界面においてキャリアドーピングを行うことで、錯体を合成せずとも有機結晶の導電性の制御が可能であることが示唆された。これまでの我々の研究では、TTF を接触させた TCNQ 単結晶表面において 0 価と +1 価の TCNQ の競合および TTF-TCNQ 錯体が高伝導化の起源となっていることが AFM 観察から明らかとなっている。ここで我々は TTF が分子間力によって結晶化した TCNQ 結晶から TCNQ 分子を引き抜けるという現象に注目した。

Mott 絶縁体とは、電子-電子間のクーロン反発により、1 サイトを 1 つの電子で占めてしまう電子構造を持つ。従って伝導バンドは、1/2 の占有率で絶縁化する。また絶縁体化は、電子-電子間の相互作用によって生じているため、温度や光照射などにより電子を励起することで絶縁性が融解し、金属状態へと転移するものも知られている。そこで今回は有機 Mott 絶縁体 ET-F<sub>2</sub>TCNQ 電荷移動錯体結晶へ TTF 接触させることで、F<sub>2</sub>TCNQ を Mott 絶縁体結晶表面から引き抜く化学的なホールドーピングを試み、その物性変化について詳細に調べた。

### 【実験・考察】

本研究では、有機 Mott 絶縁体として ET-F<sub>2</sub>TCNQ 電荷移動錯体を用いた。本錯体は、クロロベンゼン中に ET, F<sub>2</sub>TCNQ 分子をそれぞれ溶解させ、熱濾過を経てオイルバス中で 60 °C にて 3 日間静置することで単結晶作製を行い、非常に綺麗な表面 (ac 面) の黒色板状結晶を得た。本錯体は完全電荷移動しており、交互積層型錯体の配置をとっている。また、ET 分子の side-by-side 方向において分子間 S...S 距離が 3.56 Å とファンデルワールス半径の和よりも短い距離で接触し、この方向で ET 間の強い電子相関によって Mott 絶縁化している結晶である[2]。TTF との接触の際には、紙製の台座の上に綺麗な表面の ET-F<sub>2</sub>TCNQ 単結晶を設置し、TTF 粉末

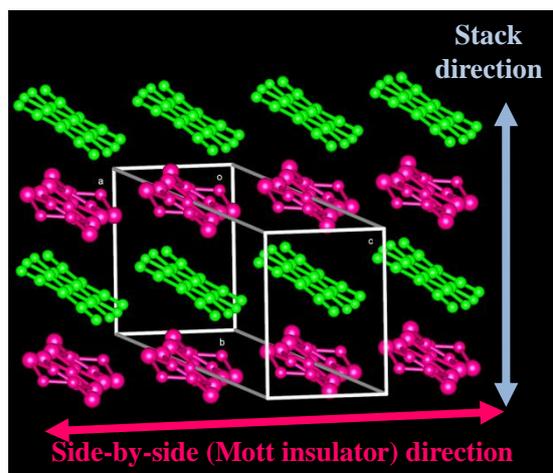


図 1 ET-F<sub>2</sub>TCNQ 結晶構造

を接触させ、室温で 3 日間放置した。ここで、この化学的なドーピングにより ET-F<sub>2</sub>TCNQ 結晶表面に成長すると予想される TTF-F<sub>2</sub>TCNQ は、室温で 10<sup>6</sup> Ωcm の絶縁体である。接触前後において結晶表面の色が黒色から暗緑色に変化し、結晶表面における物性変化が生じていることが示唆された。

電気伝導度測定は直流 2 端子法にて行い、as-grown 結晶表面の side-by-side 方向、TTF 接触後の結晶表面における stack 方向及び side-by-side 方向について検討した。測定結果は縦軸を面抵抗の対数、横軸を温度として図 2 に示した。as-grown 結晶では 227 kΩ/sq、TTF 接触後の stack 方向では 47.8 kΩ/sq、side-by-side 方向では 5.89 kΩ/sq となり、side-by-side 方向において最も低抵抗化し、2 桁程抵抗値が減少していることが明らかとなった。さらに、as-grown 結晶に比べ TTF 接触後の結晶の活性化エネルギーも低下していることから高伝導化が実現していることが示された。TTF 接触前後の ET-F<sub>2</sub>TCNQ 結晶表面の状態を AFM により観察したところ、TTF 接触前では、side-by-side 方向に綺麗な step and terrace 構造が確認され、TTF 接触後には、結晶表面の状態が明らかに変化しており、このことにより TTF-F<sub>2</sub>TCNQ 錯体 20 個分程のナノサイズ結晶が形成された事が示唆された。TTF 接触後の ET-F<sub>2</sub>TCNQ 結晶表面では 0 価の ET、+1 価の TTF のピークが赤外分光測定及び反射ラマン分光測定から得られたことにより、TTF が ET-F<sub>2</sub>TCNQ から F<sub>2</sub>TCNQ を引き抜き、TTF-F<sub>2</sub>TCNQ を形成し、F<sub>2</sub>TCNQ を奪われたことで ET-F<sub>2</sub>TCNQ の表面の一部に 0 価の ET が生成したことが裏付けられた。つまり TTF 接触による化学的ドーピングの明確な証拠を得ることに成功した。さらに、ET-F<sub>2</sub>TCNQ、TTF-F<sub>2</sub>TCNQ 両結晶とも絶縁体であることから、ET-F<sub>2</sub>TCNQ 結晶表面が (ET<sup>+1</sup>)<sub>1-x</sub>(ET<sup>0</sup>)<sub>x</sub>(F<sub>2</sub>TCNQ<sup>-1</sup>)<sub>1-x</sub> のようなドナーリッチな状態となったため、結晶界面が高伝導化を示すことが明らかとなった。

本講演では接触型ドーピングを行った有機 Mott 絶縁体表面の輸送特性およびに表面の電子状態について詳細に報告するとともに、更なる低抵抗化に成功した混合物ペレットの輸送特性についても紹介する。

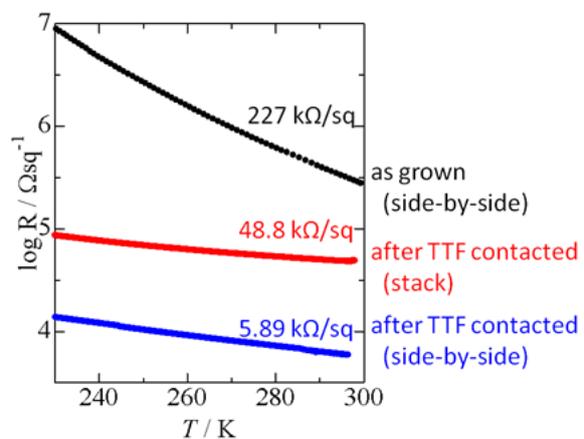


図 2 ET-F<sub>2</sub>TCNQ 結晶表面の面抵抗測定結果

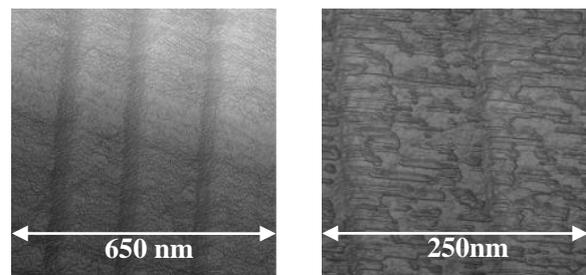


図 3 TTF 接触前後の ET-F<sub>2</sub>TCNQ 結晶表面の AFM 像

[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.