

接触ドーピングによる機能性有機結晶

(北大院・総化¹、北大院・理²、JST-CREST³)

高山 克哉¹、中川 裕貴¹、長谷川 裕之^{2,3}、高橋 幸裕^{1,2,3}、原田 潤^{1,2,3}、稲辺 保^{1,2,3}

Functional organic crystals fabricated by contact carrier doping

(Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.¹, Faculty of Sci., Hokkaido Univ.², JST-CREST³)

Katsuya Takayama¹, Yuki Nakagawa¹,

Hiroyuki Hasegawa^{2,3}, Yukihiko Takahashi^{1,2,3}, Jun Harada^{1,2,3}, Tamotsu Inabe^{1,2,3}

【序】

電子供与性分子 TTF と電子受容性分子 TCNQ は、有機溶媒中で反応し、電荷移動錯体 TTF-TCNQ を与えるが、結晶中では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、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た[1]。そこで、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 $100 \sim 500 \text{ nm}$ 、幅 $20 \sim 100 \text{ nm}$ 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)。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⁻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[2]。

TTF と TCNQ の接触界面において電荷移動錯体 TTF-TCNQ が成長した理由として、TTF の蒸気圧の高さが挙げられる。もし、両成分ともに蒸気圧が低く、さらに両成分による導電性の錯体の形成が起こらない場

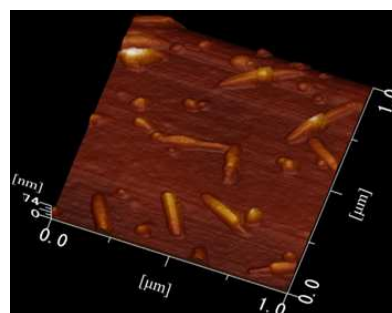


図 1 TTF と TCNQ 結晶の接触界面の AFM 像

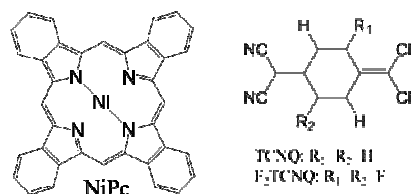


図 2 本研究でもちいたニッケルフタロシアニンと F₂TCNQ

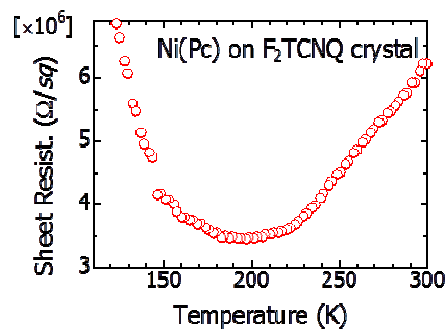


図 3 NiPc と F₂TCNQ 単結晶接触界面の面抵抗の温度依存性

合、両成分結晶の接触界面でのキャリア注入のみが起こると考えられる。その様な組合せでも高伝導化が起こるかどうか調べる目的で、ドナー結晶として非常に蒸気圧の低いニッケルフタロシアン (NiPc)、アクセプター結晶として F₂TCNQ (図 2) を用いて、接触界面の伝導挙動を観察した。その結果、両分子結晶の接触界面において図 3 に示すような金属的な挙動の観測に成功している。しかしながら、その起源については、未だ明らかになっておらず、本研究では、この金属的な挙動の起源を明らかにするために、各種実験を行っている。

【実験・考察】

単結晶の張り合わせで実現した金属化した NiPc と F₂TCNQ 結晶の接触界面は、互いの結晶を分離すると、再び元の絶縁体へと戻ってしまうため、単結晶状態での表面の分析は非常に困難である。そこで本研究では、NiPc と F₂TCNQ 結晶をメノウ乳鉢にて粉碎混合したサンプルを用いて実験を行った。図 4 に混合粉末ペレットの比抵抗を示した。横軸は、混合した F₂TCNQ の重量%濃度である。この結果、混合前では、NiPc、F₂TCNQ 共に $1 \times 10^9 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体であったにもかかわらず、混合物は、5 桁以上も低抵抗化していることが明らかとなった。また、この混合物の粉末 X 線回折を測定すると、NiPc と F₂TCNQ のそれぞれの回折パターンの重ね合せとなっていることを確かめた。これにより、本物質の混合物でも単結晶同士の貼り合せと同様の起源の高伝導化が生じていることが示唆された。ここでこの混合粉末を用いて ESR スペクトルを測定したところ、混合前の NiPc、F₂TCNQ では、共に ESR サイレントであったのに対して、混合粉末では、明瞭なシグナルが観測された (図 5)。これは、NiPc と F₂TCNQ の粉末が接触することで π ラジカル種が生じていることを示唆している。当日では、NiPc と F₂TCNQ の混合粉末を用いた ESR、熱電能の測定結果に基づき、両結晶の接触界面の電子状態およびキャリア輸送機構の詳細について議論する。

参考文献

- [1] H. Alves, and A. F. Morpurgo, *et al.*, *Nature Mater.*, **7**, 574-580, (2008).
- [2] Y. Takahashi, *et. al.*, *J. Phys. Chem.C.*, **116**, 700-703 (2012).

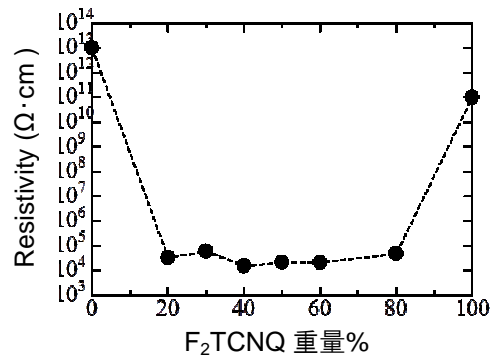


図 4 NiPc と F₂TCNQ 混合粉末圧縮ペレットの比抵抗

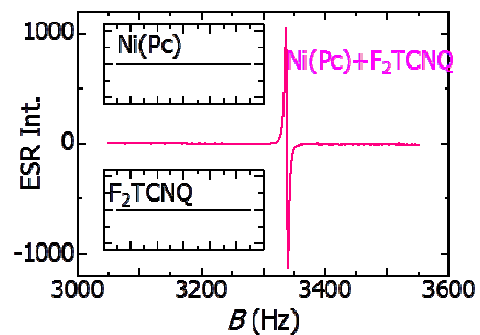


図 5 NiPc と F₂TCNQ およびそれらの混合粉末の ESR スペクトル