

分子結晶接触界面へのキャリア注入

(北大院・理¹、北大院・総化²、JST-CREST³)

○高橋 幸裕^{1,3}、横倉 聖也²、中川 裕貴²、三笠 仁裕¹、
長谷川 裕之³、原田 潤¹、稲辺 保^{2,3}

Carrier doping to contact interface of molecular crystals

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

Yukihiro Takahashi^{1,3}, Seiya Yokokura², Yuki Nakagawa², Tomohiro Mikasa¹, Hiroyuki Hasegawa^{2,3}, Jun Harada², Tamotsu Inabe^{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]

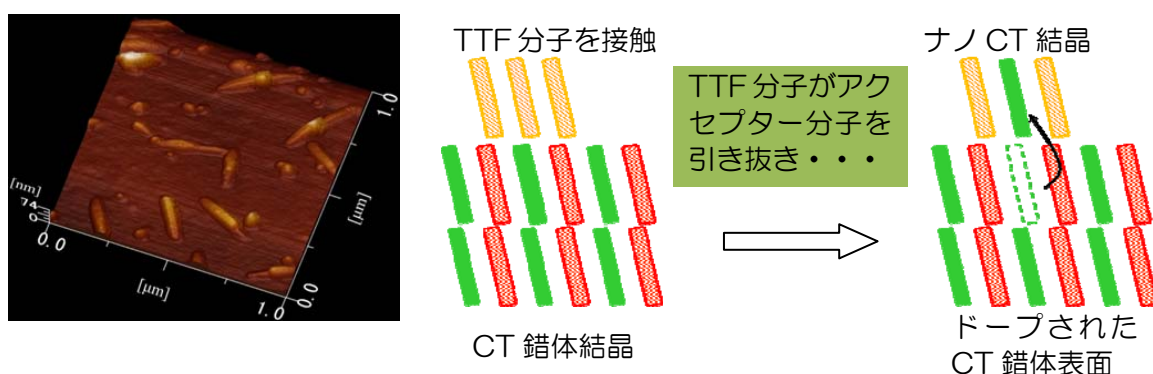


図 1 TTF 結晶を接触させた TCNQ 結晶表面 (左) と電荷移動錯体上に TTF 結晶を接触させた際の電荷移動錯体結晶の表面状態の模式図 (右)

我々は、この2つの高伝導化の起源について、各種実験を行なった。まず、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が得られることが期待できる(図1右)。また、このナノ結晶の成長は、TTF 分子の蒸気圧の高さに起因していると考えられる。そのため、蒸気圧の低いフタロシアニンニッケル(NiPc)を用いることで、②キャリア注入のみの界面の伝導特性を観察可能であると考えた。

【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のキャリア注入のみの高伝導化を目的とした実験では、ドナー分子として NiPc とアクセプター分子として F₂TCNQ を用いた。両単結晶を常温・常圧にて貼り合せ、その接触界面の面抵抗の温度依存性を測定したところ、200K~300K の温度領域で、温度低下に伴い抵抗も低下する挙動を観測し、TTFとTCNQとは、異なるドナー・アクセプター結晶の組み合わせにおいても金属的な界面の作製に成功した。これらの高伝導化、および金属的な挙動の起源を観察するために、NiPcとF₂TCNQの混合粉末をもちいて、赤外分光測定を行った。その結果、TTFとTCNQの混合粉末では、TCNQ⁻¹に加えて、電荷移動錯体TTF-TCNQに由来するTCNQ^{-0.59}のピークも確認されていたのに対し、NiPcとF₂TCNQの混合粉末中では、F₂TCNQ⁻¹のみのピークを確認した。つまり、この結果からNiPcとF₂TCNQ接触界面では、キャリア注入のみが行われていることが示唆されている。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、またNiPcとF₂TCNQの接触界面の電子状態について詳細に議論する。

[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).

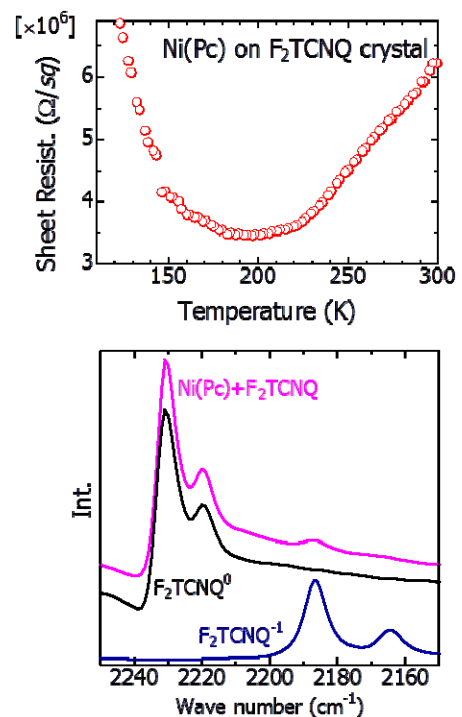


図2 NiPcとF₂TCNQ単結晶接触界面の面抵抗の温度依存性(上)と混合粉末のIRスペクトル(下)