

ドナー結晶とアクセプター結晶接触界面における金属的輸送特性

(北大院・理¹、北大院・総化²、JST-CREST³)○高橋 幸裕^{1,3}、高山 克哉²、長谷川 裕之³、原田 潤¹、稲辺 保^{2,3}

Metallic transport properties at the interface between electron donor and acceptor single crystals

(Facul. of Sci., Hokkaido Univ.¹, Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.², JST-CREST³)Yukihiro Takahashi^{1,3}, Katsuya Takayama¹, Hiroyuki Hasegawa^{2,3}, Jun Harada², Tamotsu Inabe^{2,3}

【序】

電子供与性(ドナー)分子 TTF と電子受容性(アクセプター)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、そのメカニズムの解明に向けた様々な実験を行い、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] ここで我々は、接触界面にて電荷移動錯体結晶を作ることなく、単純な電荷注入のみに起因した金属的挙動を観測するため材料探索を行った。その結果ニッケルフタロシアニン(Ni(Pc))単結晶と F_2TCNQ 単結晶の接触界面にて金属的挙動の発現を確認した(図1)。この接触界面について粉末 X 線回折および赤外分光により詳細な測定を行ったところ、 Ni(Pc) と F_2TCNQ からなる電荷移動錯体の存在は示唆されず、両分子間での電荷注入が確認された。このことからドナー・アクセプター結晶の接触界面において電荷注入のみによる金属的挙動の発現が可能であるこ

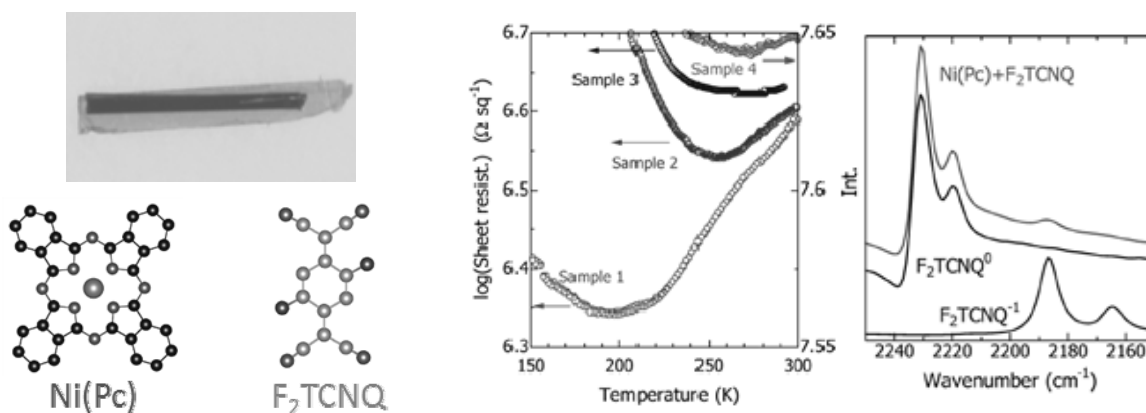


図1 Ni(Pc)結晶を接触させた F_2TCNQ 結晶表面(左)とその界面の面抵抗の温度依存性(中)および接触界面の赤外スペクトル(右)

とを示した。しかしながらこの結晶接触界面において金属的挙動が発現する条件やメカニズムは未解明であり、これらを明らかにするためには、様々なドナー・アクセプター分子を用いた系統的な研究が必要であると考えている。そこで本研究ではドナー分子結晶を rubrene に固定し、置換基の異なる 6 種類の TCNQ 誘導体を用いることでアクセプター分子の電子親和力を系統的に掃引し、それらの電気伝導性を観察した。

【実験・考察】

本研究では図 3 に示すような 6 種類の TCNQ 誘導体を rubrene 単結晶に接触させた。rubrene 単結晶は気流法により作製した。rubrene の結晶構造には 2 種類の多形があることが知られているが、高移動度有機半導体材料として知られる herringbone 型のパッキングを有する単結晶を使用した。図 4 (上)に rubrene と TCNQ、F₂TCNQ および F₄TCNQ 単結晶からなる接触界面の直流 2 端子法による面抵抗の温度依存性を示した。現在、すべての組み合わせにおいて接触界面の高伝導化が確認され、rubrene と F₂TCNQ 結晶の接触界面でのみ金属的な挙動が観測されている。またこの rubrene と F₂TCNQ 接触界面近傍の電導性を導電性 AFM にて観察した(図4(下))。本試料は、図 3 の写真にあるように、F₂TCNQ 単結晶上に厚さ約 100 nm の rubrene 単結晶を貼り合せて作製されており、図の左側が rubrene 単結晶に覆われている領域、右側が F₂TCNQ 結晶の表面となっている。図からも明らかのように、接触界面近傍には、電荷移動錯体結晶は見られず、接触している rubrene 結晶表面が良伝導状態になっていることが観察された。このことから rubrene と F₂TCNQ によって形成される接触界面に生じた金属的挙動も Ni(Pc)と F₂TCNQ の組み合わせ同様に、電荷注入よってのみ発現していると考えられる。講演では、この他の TCNQ 誘導体と rubrene 単結晶の接触界面の伝導挙動についても詳細に議論する。

[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).

[3] Y. Takahashi, *et al.*, *Chem.Mater.*, **26**, 993-998 (2014).

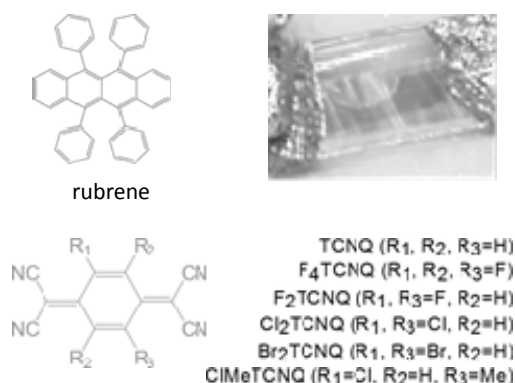


図 3 本研究で用いたドナー分子 rubrene とアクセプター分子である TCNQ 誘導体。およびそれらを接触させた試料

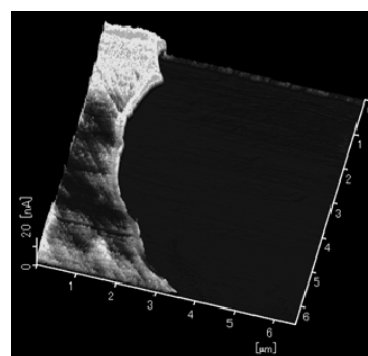
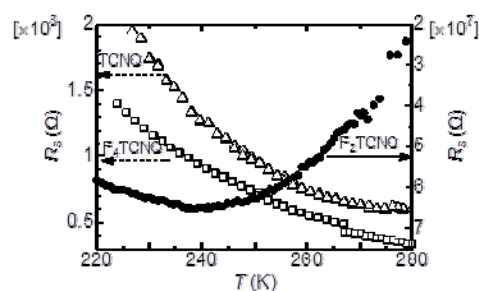


図 2 rubrene 単結晶と TCNQ, F₂TCNQ, および F₄TCNQ 接触界面の面抵抗の温度依存性と rubrene + F₂TCNQ 結晶接触界面近傍における導電性 AFM の電流像