

## 3D08

接触法によるアニオンラジカル塩へのキャリアドーピングと物性変化

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

窪田 啓之<sup>1</sup>、高橋 幸裕<sup>1,2</sup>、長谷川 裕之<sup>2,3</sup>、原田 潤<sup>1,2</sup>、稲辺 保<sup>1,2,3</sup>

Carrier doping and modification of the physical properties of anion radical salts by the contact method

(Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ<sup>1</sup>., Facul. of Sci., Hokkaido Univ<sup>2</sup>., JST-CREST<sup>3</sup>)

○Hiroyuki Kubota<sup>1</sup>, Yukihiro Takahashi<sup>1,3</sup>, Hiroyuki Hasegawa<sup>2,3</sup>, Jun Harada<sup>1,2</sup>, Tamotsu Inabe<sup>1,2,3</sup>

### 【序】

近年、電子供与性分子である TTF と、電子受容性分子である TCNQ の単結晶どうしを貼り合わせるにより、その界面に金属的挙動が観測されたとの報告がなされた<sup>[1]</sup>。これは、結晶界面を通して電荷が結晶表面に注入されたことを示唆している。これまでの当研究室における表面の観測により、TTF と TCNQ の組み

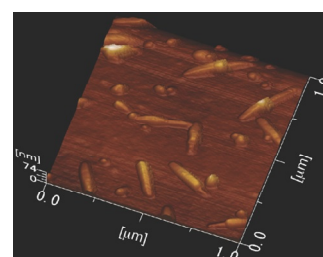


図1 TTFとTCNQの接触界面に成長するTTF-TCNQ

み合わせでは、「接触界面での電荷注入」および「導電性錯体 TTF-TCNQ の界面での成長(図 1)」の 2 種類の機構が結晶表面

の高伝導化に寄与していることが明らかとなっている<sup>[2]</sup>。このような接触型ドーピングは、極めて簡単な操作により既知の物質の電子状態を変化させることが可能なため、有機結晶表面へのキャリアドーピングの新たな手法として様々な物質への応用が期待できる。本研究では、この手法をアニオンラジカル塩に応用することにより、その電子状態を変化させることを考えた。基板の結晶としては、良質な結晶表面を得やすく、非線形の電流-電圧特性<sup>[3]</sup>や高温(395K 付近)における相転移<sup>[4]</sup>などの特徴的な物性が知られている K-TCNQ を選んだ。

### 【実験】

K-TCNQ の結晶表面に、TCNQ より強力なアクセプター分子である F<sub>4</sub>TCNQ の粉末を接触させ、40 に保ち数日間放置した。この後、F<sub>4</sub>TCNQ 粉末を除去して得られた結晶表面を用い、TCNQ のスタック方向について 2 端子法による伝導度測定(面抵抗測定、電流-電圧特性測定)を行った。また、AFM・SEM による結晶表面の観察、IR・ラマン分光によるスペクトル測定も併せて行った。

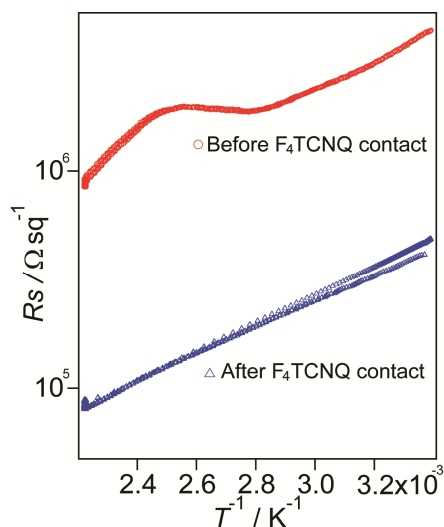


図2 F<sub>4</sub>TCNQ接触の前後における K-TCNQの面抵抗の変化

### 【結果・考察】

伝導度測定の結果、F<sub>4</sub>TCNQ 接触後の K-TCNQ 表面は接触前に比べ 1 桁高伝導化した。また、相転移点を示す 395K 付近のピークは F<sub>4</sub>TCNQ を接触させることにより消失し、一定の活性化エネルギーの伝導挙動が高温領域まで続くようになった(図 2)。電流-電圧特性の測定により、F<sub>4</sub>TCNQ 接触前に

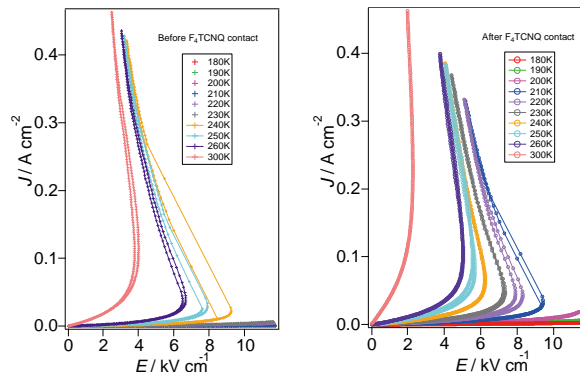


図3 F<sub>4</sub>TCNQ接触の前後におけるK-TCNQの電流-電圧特性の変化

観測されていた K-TCNQ の負性抵抗特性は、接触後にはより低い印加電圧で発現することがわかった(図 3)。F<sub>4</sub>TCNQ は基板結晶から電子を引き抜くと考えられるので、接触により、K-TCNQ 表面へのホールドーピングが起こることが示唆された。これ

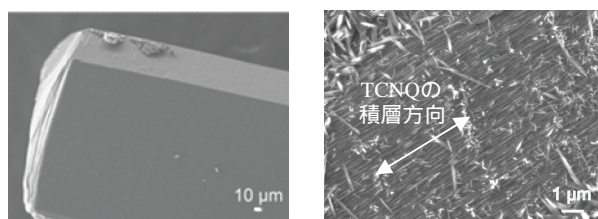


図4 F<sub>4</sub>TCNQ接触前(左)、接触後(右)におけるK-TCNQ表面のSEM像

らの電気物性は、接触させていた

F<sub>4</sub>TCNQ が完全に除去された後も保たれていたため、K-TCNQ の表面には F<sub>4</sub>TCNQ を成分とする錯体が形成されていると考えられる。このことは AFM・SEM から確認することができ、IR の結果、形成された錯体は K-F<sub>4</sub>TCNQ であることがわかった。この際の SEM 像からは、結晶表面に TCNQ の積層方向に沿った筋が観測された(図 4)。これは、ホールドーピングにより中性の TCNQ が生成した結果、K<sup>+</sup>がこの方向に沿って結晶表面から抜けるためであると考えられる。このことは、中性 TCNQ のピークが観測されたラマン分光測定の結果とも一致した。

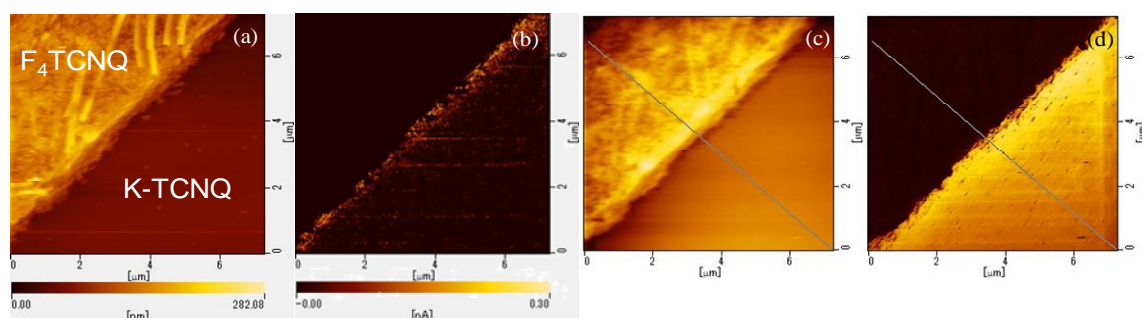


図5 導電性AFMによるF<sub>4</sub>TCNQとK-TCNQの接触界面の像。接触直後の形状像(a)、電流像(b)、接触後15分後の形状像(c)、電流像(d)。

また、F<sub>4</sub>TCNQ の接触により「電荷の注入された表面」と「生成した K-F<sub>4</sub>TCNQ」のどちらが高伝導化に寄与しているかを調べるため、導電性 AFM による接触界面の観察を行った。図 5 にその結果を示すが、接触界面が電気を流し始め、それが F<sub>4</sub>TCNQ に接触していない K-TCNQ の表面に広がっていく様子が観察された。これより、表面の高伝導化に寄与するのは F<sub>4</sub>TCNQ によって電荷の注入された K-TCNQ の表面であることが示唆された。

- [1] H. Alves et al., *Nature Mater.* **7**, 574-580, **2008**. [2] Y. Takahashi et al., *J. Phys. Chem. C*, **116**, 700-703, **2012**.  
 [3] Konno, M.; Ishii, T.; Saito, Y. *Acta Cryst.* **B33**, 763-770, **1977**. [4] Kumai, R.; Okimoto, Y.; Tokura, Y. *Science*, **284**, 1645, **1999**.