

3D09

## 接触法によって成長する機能性電荷移動錯体薄膜の配向制御

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

○三笠 仁裕<sup>1</sup>, 横倉 聖也<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>

### Highly oriented functional CT complex thin film grown by 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>)

○Tomohiro Mikasa<sup>1</sup>, Seiya Yokokura<sup>1</sup>, Yukihiko Takahashi<sup>1,2</sup>, Hiroyuki Hasegawa<sup>2,3</sup>, Jun Harada<sup>1,2</sup>, Tamotsu Inabe<sup>1,2,3</sup>

#### 【序】

ドナー分子とアクセプター分子の組み合わせからなる電荷移動(CT)錯体は、電荷移動に伴い、伝導性、磁性、誘電応答など様々な物性の発現が期待できるため、有機機能性材料としてこれまでに広く研究が展開されてきた。しかしながら、CT 錯体はその機能性に次元性を有することが多く、これらの有機材料を有機エレクトロニクスに組み込むためには、配向性のよい薄膜を作製する技術が必要である。

これまでの研究において、我々は、CT 錯体 Anthracene-TCNQ 結晶に常温・常圧下で TTF 蒸気を接触させる“接触法”を用いることでその接触界面に高伝導性の TTF-TCNQ 薄膜が形成されることを見出した。(図 1) これは、弱いドナーである Anthracene からなる錯体に強いドナーである TTF を接触させたことにより、TCNQ が引き抜かれ TTF-TCNQ として再成長したものであると予想される。さらにこの薄膜について詳細に観察をしたところ、この TTF-TCNQ 薄膜は基板結晶中の分子積層方向に沿って、細線状結晶が一方向に密に揃った形状を持っており、(図 2) 従来の手法により作製された TTF-TCNQ 薄膜では観察されなかった金属的な伝導挙動を示した。

我々は、この接触法が機能性 CT 錯体薄膜の配向制御に有用であると考えた。そこで本研究では、この手法の応用性を検証するため、TCNQ をアクセプターとする様々な基板 CT 錯体結晶に TTF 分子を接触させ、表面に形成される TTF-TCNQ 薄膜の特性について系統的な研究を行った。

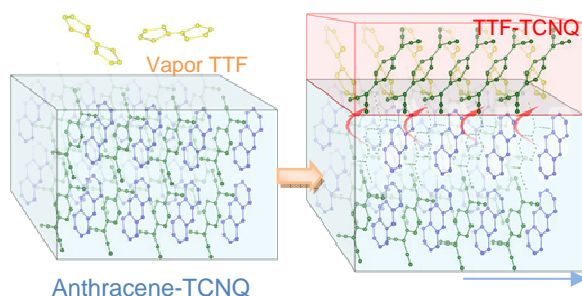


図 1 接触法による TTF-TCNQ 薄膜形成の模式図

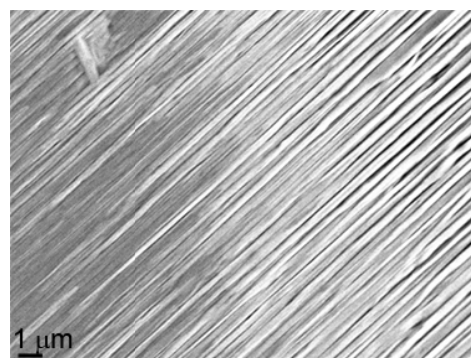


図 2 接触法により形成した TTF-TCNQ 薄膜の形状

【結果・考察】

基板結晶として9種類の多環芳香族炭化水素(PAH)ドナー分子とアクセプター分子 TCNQ からなる CT 錯体の単結晶を用いた。



図 3 基板結晶として用いた多環芳香族炭化水素 (PAH) ドナー分子

上記のドナー分子はいずれも TTF よりも弱い電子供与性を持ち、TCNQ との CT 錯体は交互積層型の結晶構造をとる。これら 9 種類の(PAH)-TCNQ 群に対し常温・常圧下で数日間 TTF 蒸気を接触させたところ、いずれの結晶表面においても TTF-TCNQ 薄膜が形成した。結晶表面の面抵抗値を測定したところ、最も弱いドナー分子を用いた Biphenyl-TCNQ では  $500 \Omega/\text{sq}$ 、最も強いドナー分子を用いた Tetracene-TCNQ では  $13 \text{ k}\Omega/\text{sq}$  と異なる値を示した。そこで、(PAH)-TCNQ 群の CT エネルギーと TTF 接触後の抵抗値の関係を調べたところ、図 4 のようになり、基板結晶中の相互作用が小さくなるに従って、界面がより低抵抗化する傾向があることがわかった。

面抵抗値の違いの要因を調べるため、AFM により詳細に結晶表面の状態を観察した。最も抵抗値が低い値を示した Biphenyl-TCNQ 基板上では高さ  $10 \text{ nm}$  の凹凸の細かい TTF-TCNQ 結晶が高密度で成長していた。(図 5:左) 一方、高い抵抗値を示した Tetracene-TCNQ 基板上では高さ  $100 \text{ nm}$  ほどの大きな TTF-TCNQ 結晶が低密度で成長していることが明らかとなった。(図 5:右) このことから、接触法による TTF-TCNQ 薄膜の形成においては、基板結晶中に含まれるドナー分子の電子供与性の強さが薄膜形成の成長挙動に影響を与えることが示唆された。本公演では、そのメカニズムに関して詳細に議論する予定である。

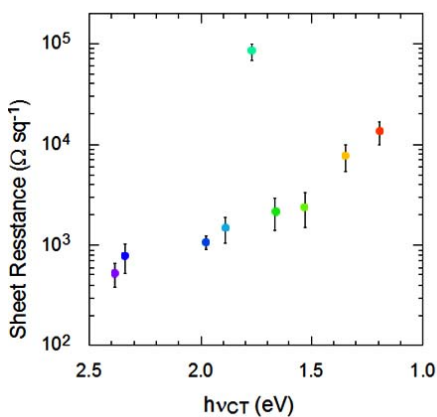


図 4 PAH-TCNQ の CT エネルギーに対する TTF 接触界面の抵抗値

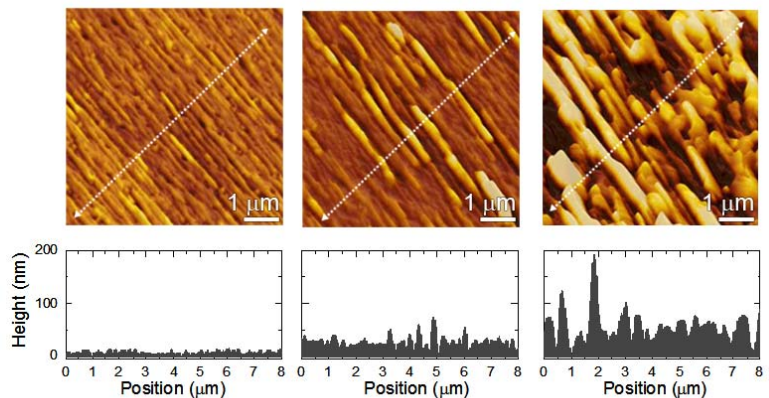


図 5 左:Biphenyl-TCNQ、中央:Pyrene-TCNQ、右:Tetracene-TCNQ 表面に形成した TTF-TCNQ 薄膜の形状図とその断面プロファイル