4P055

TTF-TCNQ の低温絶縁相における負性抵抗と FET 特性

(¹名大理・²名大院理・³名大物国セ) o殿内大輝 ¹・加藤篤史 ²・松下未知雄 ²・阿波賀邦夫 ^{2,3}

Negative differential resistance and FET characteristics of TTF-TCNQ in its

low-temperature insulator phase (¹School of Science, ²Graduate School of Science, and

³Research Center for Materials Science, Nagoya University)

oDaiki Tonouchi¹ • Atsushi Katou² • Michio M. Matsushita² • Kunio Awaga²,³

【序】世界初の有機合成金属である TTF-TCNQ は、その一次元的電子構造に基づくパイエルス転移により、53K 以下で絶縁化することが知られている^[1]。今回、その低温領域における導電挙動を広範に検討した結果、静電的キャリア注入による両極性 FET デバイス特性と負性抵抗現象が見出されたので報告する。

【実験】TTFとTCNQのアセトニトリル中における拡散法によりTTF-TCNQの結晶を調整した。得られた単結晶に4本の金線を金ペーストで取り付け、電導度測定用試料とした。FET素子は、上記の試料表面にパリレン膜(膜厚:1.2μm)と金薄膜をCVD及びスパッタでそれぞれ形成したトップコンタクト型素子と、表面酸化シリコン基板(酸化膜厚:300nm)上に形成したマイクロギャップ櫛形電極(Gap:2μm,Width:1000mm)上でTTFとTCNQのアセトニトリル溶液の混合により微結晶を形成したボトムコンタクト型素子の、2種類の素子構造を作製した。作製した試料をクライオスタット(Quantum Design 社製 PPMS)に導入し、2 K から 300 K の温度範囲で、ADVANTEST 社製 R6245を用いて4端子法または2端子法による電流印加一電圧測定、電圧印加一電流測定、及び、FET特性の測定を行った。

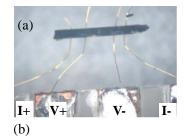




図1 測定用試料 (a)直流四端子法による電導 度測定用試料(b)ボトムコ ンタクト型 FET 基板

【結果と考察】直流 4 端子法による電導度の温度依存性の測定の結果、今回作製した TTF-TCNQ の単結晶は文献値と同じく 53K でパイエルス転移を示し、高温側で金属的挙動が、低温側で熱活性化型の挙動がみられた。そこで、4K において櫛形電極を用いたボトムコンタクト型 FET 素子の特性を測定した結果、図 2 に示すような両極性の伝達特性が得られた。移動度はゲート電圧が正の領域では 3.0×10^3 cm²/Vs、負の領域では 2.4×10^3 cm²/Vs であった。積層した TCNQ、TTF それぞれのカラム内を電子、正孔が移動するためと考えられる。一方、ON/OFF 比は 10 と小さかった。これは低温においても完全には絶縁化していないためで、基板に用いたシリコンと試料の熱収縮率の違いによる負圧の効果により、パイエルス転移が妨げられているためと考えられる。そこで、このようなひずみを排除するため、単結晶を用いたトップコンタクト型の FET 素子を作製して測定を試みたところ、低温領域でドレイン電圧

を印加するだけで電流に顕著な発振現象が見られ、評価を行うことができなかった。このことは、TTF-TCNQ 結晶が負性抵抗性を持ち、ゲート電極の静電容量とソース・ドレイン電極の接触抵抗により発振回路が構成されたことを示唆している^[2]。

そこで、ゲート電極をもたない単結晶に対し、直流4端子法で電圧の電流依存性を測定したところ、実際に負性抵抗が観察された(図 3)。図 3(a)のように負性抵抗は低温領域で顕著であり、電流 100μA の範囲では 14K まで負性抵抗が観察された。印加電流を 1mA の範囲に広げると、図 3(b)のように 45K まで負性抵抗が観察できた。それより高温側では負性抵抗は見られなかったものの、非線形性は残っており、

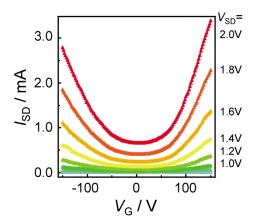


図 2 櫛形電極上に作成した多結晶 TTF-TCNQ の FET 伝達特性 $(\mu_n=3.0\times10^{-3}\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{Vs}\,$ 、 $\mu_p=2.4\times10^{-3}\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{Vs}\,$ 、on/off ratio=10)

電流値 0.1mA と 1mA における抵抗値の比を温度に対してプロットしたところ、図 3(c)のようにパイエルス転移温度を境に高温側では非線形性が消失する挙動が見られた。以上の結果は、パイエルス絶縁相が負性抵抗の発現に本質的であることを示している。

TTF-TCNQ 絶縁相においては古くから高次の非線形的 *I-V* 特性が報告されている^[3]ものの、 負性抵抗は報告されていなかった。しかしながら、負性抵抗を発現する系として有名な **K-TCNQ**^[4]との類似性から、この系においても電極からの電荷の注入によって二量化が解かれ ることで抵抗が減少し、負性抵抗が発現するものと解釈される。

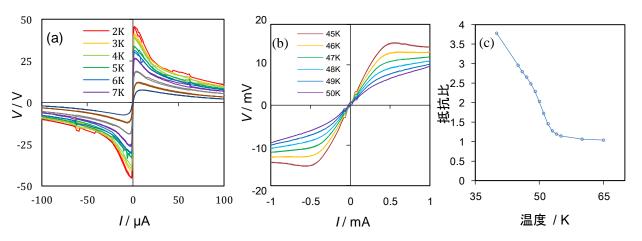


図 3 TTF-TCNQ 結晶の V-I 特性 (a) $2\sim10$ K、(b) $45\sim50$ K、(c) I=0.1mA と 1mA における抵抗値の比の温度変化

【参考文献】

- [1] Y. Tomkiewicz, A. R. Taranko, and J. B. Torrance, *Phys. Rev. B*, **15**, 1017 (1977)
- [2] Kunio Awaga, Kenji Nomura, Hideo Kishida, Wataru Fujita, Hirofumi Yoshikawa, Michio M. Matsushita, Laigui Hu, Yoshiaki Shuku, and Rie Suizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **87**, 234(2014)
- [3] Marshall. J. Cohen, P. R. Newman, and A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett, 37, 1500 (1976)
- [4] R. Kumai, Y. Okimoto, Y. Tokura, Science 284, 1645 (1999)