

ドナー結晶とアクセプター結晶の接触界面で生じる電荷移動

(北大院・理¹、北大院・総化²)○高橋 幸裕¹, 島田 拓郎², 原田 潤¹, 稲辺 保¹

Charge transfer between electron donor and acceptor single crystals

(Facul. of Sci., Hokkaido Univ.¹, Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.²)Yukihiko Takahashi^{1,3}, Takuro Shimada², 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、両結晶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のみの移動による金属的挙動の発現が可能であることを示した。ここでこのような結晶接触界面における輸送特性や電荷移動量は、用いる結

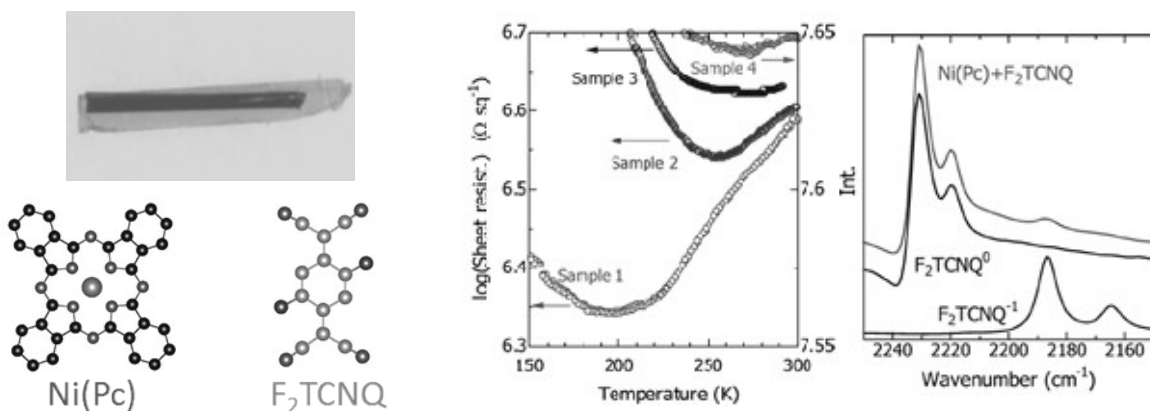


図1 Ni(Pc) 結晶を接触させた F_2TCNQ 結晶表面(左)とその界面の面抵抗の温度依存性(中)および接触界面の赤外スペクトル(右)

晶のバンド構造や結晶構造など様々な要素によって異なることが予想できる。本研究では、様々なドナー・アクセプター分子を用いた系統的な研究や輸送特性の結晶面及び測定結晶軸依存性の研究によって結晶接触界面に生じる金属的挙動の発現条件や界面の面抵抗の定量的な理解を目的としている。

【実験・考察】

アクセプター分子 F_2TCNQ の単結晶に対し、7種類のドナー分子（図2）の単結晶を接触させ、その接触界面における輸送特性の測定を行った。図3に示すように界面の電気伝導度は、as-grown の F_2TCNQ と比較してすべての接触界面において高伝導化が確認された。接触界面の面抵抗値は固体状態のイオン化ポテンシャル (I_s) にある程度相関が見られ、伝導度の温度変化では、Ni(Pc)、Co(Pc)、ET、Picene との接触界面において金属的な輸送特性も観測された。特に Picene イオン化ポテンシャルと F_2TCNQ の電気陰性度の差は、1.1 eV にも及び、接触界面では、このような大きなエネルギーギャップも乗り越えて電荷移動が生じていることが示唆された。

また F_2TCNQ は、気流法によって単結晶作製を行うと、棒状と平板状の結晶が得られる。これらは、同形結晶ではあるが表面の面指数の異なるものである。そこで本研究では分子配向の異なる面にドナー結晶を接触させ、その輸送特性を観察した。講演では、この表面の導電性 AFM や ESR の測定結果と共に、有機結晶の接触界面で生じる電荷移動のメカニズム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).

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

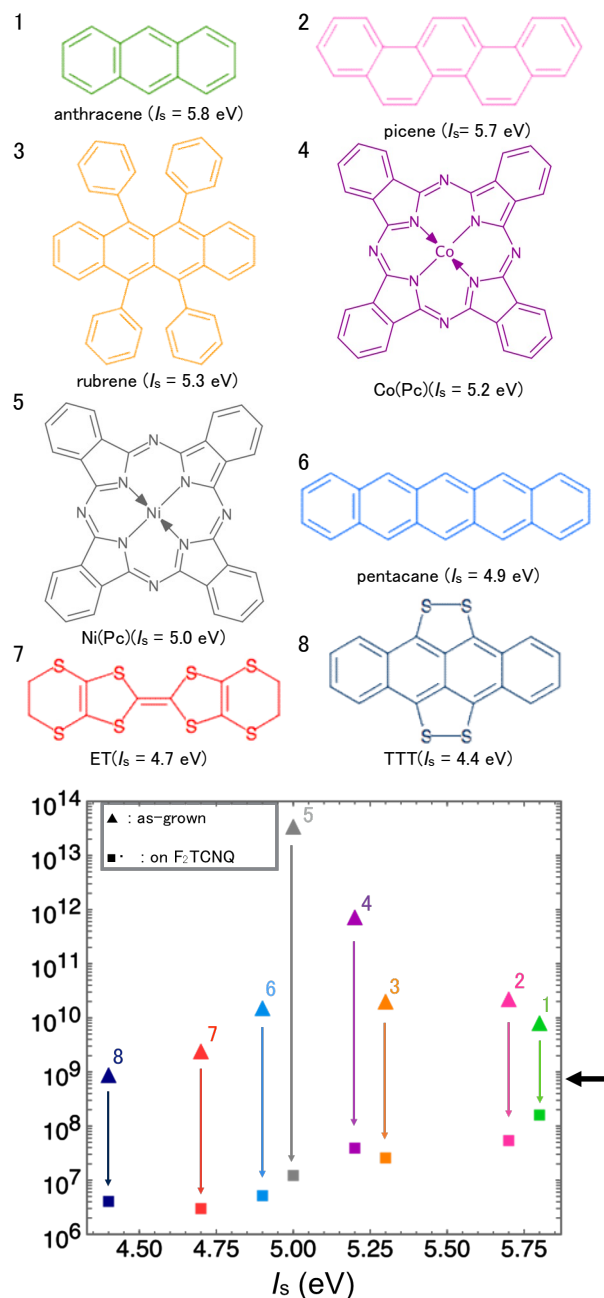


図2 本研究で F_2TCNQ 結晶表面と接触させたドナー分子（上）とその界面の面抵抗の温度依存性（下）矢印は、as-grown の F_2TCNQ の面抵抗を示す。