

DCNQI 銀塩の光伝導性制御メカニズムのX線分光による検討

(北大・創成¹, 北大・院理², 高エネ研³, 北大・触媒セ⁴, CREST⁵)

内藤俊雄^{1,2}, 菅原英之², 稲辺保², 北島義典³, 宮本剛志⁴, 新美大伸⁵,
朝倉清高⁴

【序】我々のグループは数年前から、各種 DCNQI の銀塩に紫外光などを照射した際に生じる伝導性変化のメカニズムについて検討している。1982年に Cu(TCNQ)で類似の現象が報告されて以来[1]、関連する現象はすべて、光や電場、熱などによる中心金属と有機アクセプター分子との酸化還元反応によると信じられてきたが、実験的根拠は薄い。今回の講演では DMe-DCNQI の銀塩を中心に光照射前後の Ag の酸化数に注目し、我々がこれまでに検討した XPS, XANES, EXFAS の結果を総合して報告する。

[1] R. S. Potember *ら*, *Appl. Phys. Lett.* **41**(6), 548(1982).

【実験】(光照射) Ag(DMe-DCNQI)₂ に、室温空气中(良く磨り潰した粉末試料) または水中で攪拌しながら(多結晶試料) 200 W の水銀/キセノンランプ(200-1100 nm)からの紫外・可視光(200 - 750nm; 0.3-2.5 Wcm⁻²) またはその一部を照射した。以下では照射前の Ag(DMe-DCNQI)₂ を α と呼ぶことにする。

(スペクトル測定) 高エネルギー研究所(KEK-PF; 2.5 GeV)の BL-11B にて、超高真空チェンバー内に粉末試料(未照射および一定時間照射後)と金属銀を導電性カーボンテープで固定し、全電子収量法で銀の L 吸収端近傍の XANES スペクトルを測った(室温)。Ag, C, N の XPS は JEOL JPS-9010MC (500 W Mg K α 線)で測定し、束縛エネルギーは試料台に用いたアルミニウムの 2p ピークや酸素の 1s ピークで補正した。銀の K 吸収端の EXAFS (イオンチャンバーを用いた透過法)は PF-AR の NW-10A で室温・大気中と低温・真空中で行った。スペクトル測定中に試料が X 線によって変化していないことを確認するために、何度か繰り返して測り、更に長時間放射光に露光した後に再度測った。全て再現した。

【結果と考察】

(Ag(DMe-DCNQI)₂ の光化学について)

文献[1]などでは、数多くの銀イオンを含む有機電荷移動錯体において、局所的な光、熱、電場の印加で、可逆的にその部分だけが白くなると報告されている。我々の実験では、照射強度や温度・波長領域を変えた結果、4種類の固体状態($\beta, \gamma, \delta, \epsilon$)を得た。それぞれの特質は表1に、XRD は図1に示した。これらはすべて不可逆的な変化であり、化学式や色を考慮しても既報[1 および関連続報]に該当する物質は見つかっていない。

表1 Ag(DM)₂ α と、その光誘起生成物 $\beta, \gamma, \delta, \epsilon$.

生成物	α (未照射)	β	γ	δ	ϵ
色	濃紺色	濃紺色	薄茶色	黒色	銀白色
外見	針状	針状	針状	粉末	粉末
組成比 [DMe-DCNQI / Ag]	2	2	2	1.5	~0
電気伝導	金属的	半導体的	絶縁体	絶縁体	金属的

一方、Ag(DMe-DCNQI)₂ に光を当てた際、元の外観と結晶性を殆んど保ったまま、伝導性が金属的特性から半導体・絶縁体へと変化していく状態に相当するのはβであると考えている。そして照射時間（程度）に応じてその伝導性が連続的に変化していくということは、βと包括的に呼んでいる状態が試料全体として一つの決まった状態や均一な組成ではなく、いろいろな段階を含んでいることを示唆する。充分長時間照射すると飽和が見られるが、光照射に伴ってどのように生成・成長していくかという過程の詳細は分かっていない。今後色々な照射時間を経た“β”の¹³C-NMRを測定して、この点を検討する予定である。

(XAFS, XPS から考えられる伝導性変化のメカニズム)

XPS (図2), XANES (図3)からはβ中の銀が照射前のAg(DMe-DCNQI)₂ (α)中の銀イオンと殆んど同じ化学的状态にあることが示された。これは従来推測されてきたような、光で銀が還元され、DCNQIなどのアクセプターから伝導電子(π-不対電子)を奪うことで、伝導性が低下するという単純なメカニズムでは説明できない。そこで代わりに次のような仮説を立てた。光照射直後、まず銀イオンと有機アクセプターアニオンラジカルとの間で電子移動が起こり、銀原子が生じる。光で生じた銀原子は不安定なため、すぐに逆向きの電子移動が起こり、もとの電荷移動錯体の状態に戻る。その際、一部の銀原子や有機アクセプター分子が元に戻らず、格子欠陥として残留する。これにより伝導パスが乱れ、電気抵抗が上がっていくというメカニズムである。光照射前後の磁化率の測定結果とは矛盾しないが、実験的証拠を更に集め、引き続き検討していく必要がある。

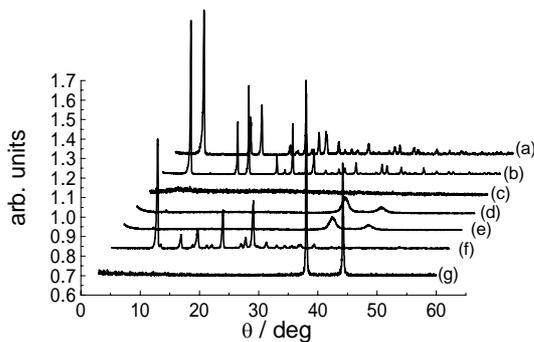


図1 . 各物質の粉末 XRD ; (a)α, (b)β, (c)γ, (d)δ, (e)ε, (f)中性 DMe-DCNQI, (g)銀箔

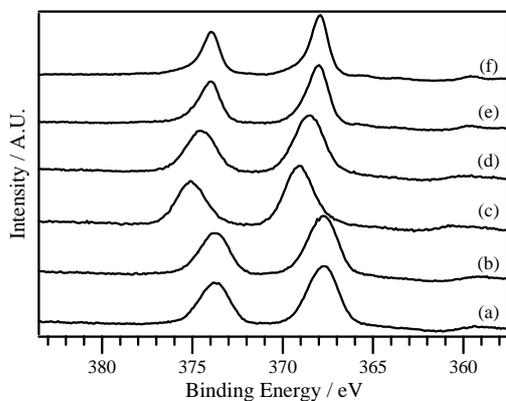


図2 . 各物質の Ag 3d XPS ; (a)α, (b)β, (c)γ, (d)δ, (e)ε, (f)銀箔

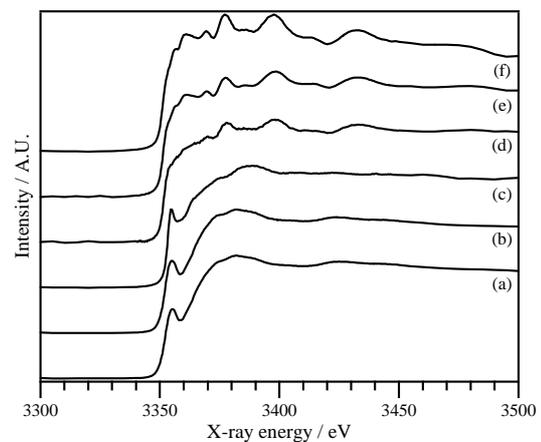


図3 . 各物質の Ag L₃ 吸収端 XANES ; (a)α, (b)β, (c)γ, (d)δ, (e)ε, (f)銀箔