

分子性固体表面への結晶接触型キャリアドーピング Contact Carrier Doping to Organic Crystal Surface

北大院・理 高橋幸裕

近年、電子供与性分子 TTF と電子受容性分子 TCNQ の結晶を貼り合せた分子接触面において良伝導性が観測されるとの研究結果が報告された[1]。この結果は分子性結晶界面におけるキャリア注入の可能性を示唆しており、産業分野だけでなく学術分野においても広く注目を集めている。これまでに我々は本結果の再現性を確認し、そのメカニズムを明らかにするための実験を行ってきた。その結果この良伝導性は、TTF 結晶と TCNQ 結晶の粒界における単純な電荷移動とその界面に成長する TTF-TCNQ 電荷移動錯体のナノ結晶の競合に起因することを明らかにした。このナノ結晶の成長は TTF の蒸気圧の高さに由来するものと考え、本研究では、蒸気圧が低く低分子アクセプターとの電荷移動錯体が知られていないニッケルフタロシアニン (NiPc) 結晶をドナー結晶として、アクセプター結晶との接触界面について詳細に検討した。

図 1 に TTF 結晶を接触させた TCNQ 結晶表面 (左) および DDQ 結晶を接触させた NiPc 結晶表面の比抵抗の温度依存性を示す。どちらの結晶表面も中性結晶よりも著しい比抵抗の減少が確認された。しかしながら TTF を接触させた結晶表面は金属的な挙動を示したのに対し、DDQ を接触させた NiPc 結晶表面は、常温で 5MW/sq 程度の面抵抗を有する半導体的な挙動が得られた。図 2 に TTF を接触させた TCNQ 表面 (左) と DDQ を接触させた NiPc 表面の AFM 像を示した。これにより TCNQ 結晶表面には直方体状の結晶が成長しているのに対し、NiPc 結晶表面には、結晶性の突起物は確認されなかった。この TCNQ 表面に成長した結晶は TTF-TCNQ であることがラマン分光により確認され、結晶粒界の金属的な挙動には、固相反応した TTF-TCNQ ナノ結晶が大きく寄与していることが明らかになった。ここで、結晶粒界で電荷移動錯体結晶が成長するという事は、TTF が TCNQ 結晶から TCNQ 分子を引き抜いていることが示唆される。これは電荷移動錯体への化学的なドーピングに有効であると考えられ、報告では TTF を接触させた分子性固体の結晶表面について詳細に報告する。

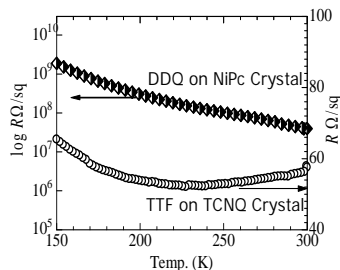


図 1 TTF を接触させた TCNQ 結晶と DDQ を接触させた NiPc 結晶の面抵抗

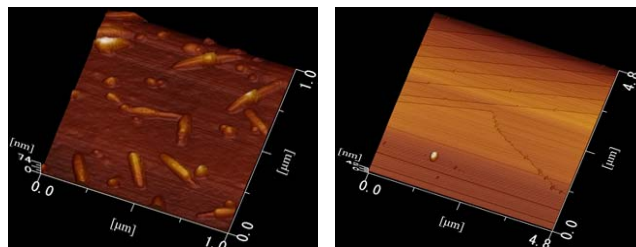


図 2 TTF 結晶を接触させた TCNQ 単結晶表面 (左) と DDQ 単結晶表面 (右) の AFM 像