

# 電荷移動錯体ナノ結晶における協同的光電子応答と構造相関

## Electrical and Optical Phase Transition in Charge-Transfer Complex Nanocrystals and Their Structure

東北大多元研 <sup>○</sup>小野寺 恒信, 廣瀬 嶺央, 及川 英俊

IMRAM, Tohoku Univ., <sup>○</sup>Tsunenobu Onodera, Reo Hirose, Hidetoshi Oikawa

E-mail: onoderat@tagen.tohoku.ac.jp

相転移温度の近傍にある分子集合系では、様々な外部刺激（温度や電場、磁場、圧力）に対して著しい応答が観測される。なかでも、銅-テトラシアノキノジメタン（Cu-TCNQ）錯体結晶は、バルク結晶の組成比が  $\text{Cu} : \text{TCNQ} = 1:1$  で分離積層構造を形成し、電場印加や光照射によって導電性が可逆的に変化するスイッチング挙動を示すことから、抵抗変化型メモリ材料として期待されている。このような抵抗スイッチングはCu-TCNQ錯体結晶の電荷移動量 $\gamma$ の変化に起因しており、電場印加や光照射によって、二つの抵抗状態、すなわち $\gamma = 1.0$ （高抵抗状態）から $\gamma = 0.59$ （低抵抗状態）へと転移することが知られている。一方、我々はナノ結晶化と化学ドーピングを同時に行う「還元共沈法」を考案することで組成比や電荷移動量 $\gamma$ を制御し、電荷移動錯体を不安定化する糸口を見出してきた。そこで本研究では、Cu-TCNQ錯体をナノ結晶化するとともに、ドーピングにより電子状態を段階的に変調し、光・電場誘起相転移について、結晶サイズ・ドーピング密度との相関を明らかにすることで、協同的光電子応答系の創出と制御手法の開拓を目指した。

作製温度を変化することでCu-TCNQ錯体ナノ結晶の構造制御を試みた（Fig. 1）。ナノ結晶の粉末法X線回折パターンはバルク結晶と一致するものの、元素分析の結果からCuドーピング量は作製温度が $15^\circ\text{C}$ では $\text{Cu} : \text{TCNQ} = 1.3:1$ 、 $30^\circ\text{C}$ では $1.7:1$ であることがわかった。次に、Cu-TCNQ錯体ナノ結晶の電子エネルギー損失分光分析及びRaman分光分析を行ったところ、Cuは全て+1価で存在し、TCNQはアニオンラジカルに加えてジアニオンが存在することから、TCNQカラム内の電子密度は、無ドーピング状態のバルク結晶に比べて電子過剰状態であることが示唆される。

次に、Cu-TCNQ錯体ナノ結晶薄膜に電圧を掃引したところ、バルク結晶には見られない多段階抵抗スイッチングを示した（Fig. 2）。これは、TCNQのアニオンラジカルとジアニオンからCuへの段階的な電荷移動に対応しており、TCNQ積層カラム内のキャリア濃度が変化することに起因していると考えられ、実際ラマン分光によってTCNQの化学状態の変化としても確認できた。当日は、光電場印加によるスイッチングについても報告する。

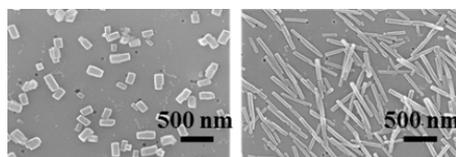


Fig. 1. SEM images of Cu-TCNQ NCs prepared at (a)  $15^\circ\text{C}$  and (b)  $30^\circ\text{C}$

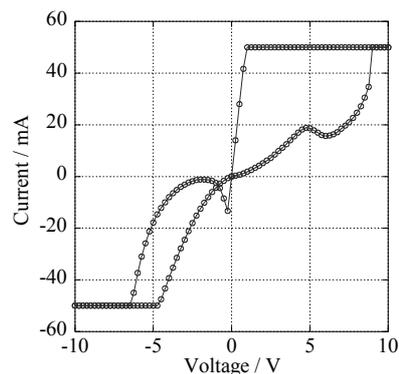


Fig. 2. I-V curve measurement of Cu-TCNQ nanocrystals. Voltage sweep:  $0 \text{ V} \rightarrow -10 \text{ V} \rightarrow +10 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V}$