

デバイス応用に向けた金属有機構造体 $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ 単結晶の電気特性評価Electrical characterization of $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ single crystals for application in devices東理大理¹, 日大医²・高 相圭¹, 中畝 悠介¹, 八田 桃果¹, 森田 巧¹,糸井 充穂², 井上 亮太郎², 木下 健太郎¹Tokyo Univ. of Science¹, Nihon Univ.²・Sang-Gyu Koh¹, Yusuke Nakaune¹, Momoka Hachida¹,Takumi Morita¹, Miho Itoi², Ryotaro Inoue², and Kentaro Kinoshita¹

E-mail: 1519701@ed.tus.ac.jp

【序論】ナノ多孔性材料として知られる金属有機構造体 (MOF)は、高い構造的・機能的設計性を有することから、次世代の電気電子材料としての利用が期待されている^[1]。しかし、電氣的性質の一般的な理解が進んでおらず、デバイス応用に向けてはその基礎特性を明らかにすることが急務となっている。Talinらにより、 $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ 細孔内へ電子受容体として知られるTCNQをドーピングすることで、電気伝導度が6桁近く上昇することが報告されているが^[2]、それらの実験では多結晶膜またはペレットが使用されているため、結晶粒界の影響を排除できていない。故に、 $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ 結晶構造(バルク)の本質的な電気特性は未解明である。本研究では、サブ mmの $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ 大型単結晶を合成し、電気特性とその温度依存性の評価を行うことで電気伝導機構の解明を目指した。【実験】硝酸銅0.45 g、トリメシン酸0.25 g、DMF 10 ml、硝酸 20 mlを混合し、65 °Cで5日間加熱することで、 $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ 単結晶を合成した。得られた単結晶にAuペーストを塗布し、それを電極とすることで2端子電気特性評価を行った。【結果及び考察】測定した $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ 単結晶の電流-電圧(I - V)特性をFig. 1に示す。大気中では、室温で測定した場合(丸プロット)に比べ、110 °Cに加熱した場合(菱形プロット)だと電流値が劇的に減少することが確認された。熱重量測定の結果、室温から100°C近傍までの温度上昇過程において、細孔内からの水の脱離に起因する重量の減少が確認された。故に、温度増加による電流値の減少は細孔からの水の脱離が原因であると考えられる。従って、この温度範囲では、毛細管現象によって細孔内に満たされた水の電気分解及び水に溶解した不純物イオンによる電気伝導が支配的であると示唆される。また、吸着水及び外部雰囲気からの影響を切り分けるため、真空下(1.5×10^{-1} Pa以下)において I - V 測定を行った結果、吸着水の脱離に加えて外部からのイオン供給が無くなることにより、電流値が検出下限値(2.0×10^{-12} A)以下となることが確認された(四角プロット)。さらに、TCNQをドーピングした $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ 単結晶で同様の測定を行ったところ、電流値とその温度依存性はドーピング前の $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ 単結晶とほぼ一致した(三角・五角形プロット)。従って、単結晶ではTCNQドーピングの有無に関わらず、プロトン(H^+)或いは水酸化物イオン(OH^-)等をキャリアとするイオン伝導がその電気伝導において支配的であることが示唆された。TCNQドーピングによりオーミックな電子伝導性を示すTalinらの多結晶薄膜との乖離は、基板と薄膜の格子不整合による残留応力の有無にあると推察される。従って、応力による結晶構造の歪みを考慮することで、イオン伝導性のみならず、電子伝導性の発現も期待される。[1] G. Wu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 1360. [2] A. A. Talin *et al.*, *Science*, 2014, 343, 66.

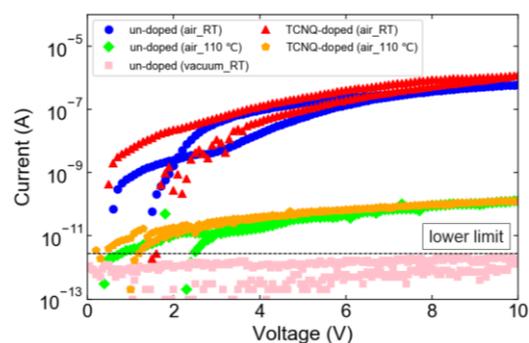


Fig. 1 Current-voltage characteristics of un-doped and TCNQ-doped $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ single crystals measured in air and vacuum. The dashed line shows a lower limit of the measurement system.