

最近の研究から

XAFS による電荷移動錯体 $\text{Ag}(\text{DMe-DCNQI})_2$ の伝導変化メカニズムの解明

宮本剛志^{1,2}, 内藤俊雄³, 朝倉清高^{1,2}

¹北海道大学大学院工学研究科量子理工学専攻, ²北海道大学触媒化学研究センター,

³北海道大学大学院理学研究院

X-ray Absorption Fine Structure Study for Mechanism of Conductivity Change of a Charge Transfer Salt, $\text{Ag}(\text{DMe-DCNQI})_2$

Takeshi MIYAMOTO^{1,2}, Toshio NAITO³, Kiyotaka ASAKURA^{1,2}

¹Department of Quantum Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University

²Catalysis Research Center (CRC), Hokkaido University

³Division of Chemistry, Graduate School of Science, Hokkaido University

1. はじめに

本稿で扱う物質は、分子性導体で括られる物質の一つで、Ag と DMe-DCNQI (= 2,5-dimethyl -N,N'-dicyanoquinonediimine, 以下 DM と略記) という有機分子からなる結晶性の固体である。分子性導体の一般的な特徴として、有機分子、金属錯体の無限の組み合わせによる多様性や、置換基の一部を修飾することで物理化学的性質に変化が生じることから、機能の設計が可能であること等が挙げられる。この性質を利用し、分子性導体を電子材料へ応用する試みがなされている [1-3]。しかし、分子性導体は一般的に昇華性が乏しく、また軽くて柔らかいが脆いため、有機 EL、有機 FET 等の典型的な有機デバイス作成時に駆使する種々の成膜手法や微細加工技術が適用しにくい。そこで、根本的に新しい手法を用いて特定の伝導性をもった部位を造り分け、接合子構造を構築する必要がある。

筆者らは、分子性導体の中で電荷移動錯体 $\text{Ag}(\text{DM})_2$ (Fig. 1) がもつ、UV 光によって不可逆的に電気伝導が変化する性質を見いだした [4]。これは、UV 光を $\text{Ag}(\text{DM})_2$ に照射することで、照射部分のみが本来の 1 次元金属伝導から、半導体や、絶縁体へ変化するものである。この性質を利用することで、例えばフォトリソグラフィ技術を用

いて接合子構造を構築することが可能になる。すなわち単一の物質でダイオードやトランジスタが形成できる可能性を示しており、究極的には単一物質でできた電子部品ができることになる。そうすることで、多種多様な有機、無機材料を何層も複雑に重ねて接合子構造を構築する必要がなく、きわめて簡便に電子デバイスが作成できると期待される。これらの最終目標を実現するには、基礎的な知見である電気伝導性の変化メカニズムの解明が不可欠である。そこで、筆者らはこの電気伝導性変化のメカニズムを、種々の分析手法を用いて明らかにしてきた [5-8]。本稿では、KEK-PF で行った XAFS による分析を主題にしながら、本物質が示すユニークな性質の発現機構を紹介する。

2. $\text{Ag}(\text{DM})_2$ とその伝導特性

電荷移動錯体 $\text{Ag}(\text{DM})_2$ は、室温にて一次元の金属伝導性を示す [9-11]。この性質は、Ag と DM 分子との間での電荷移動により生じた、非局在化した不對電子がキャリアの役割を果たすことで生じる。DM 分子は、Ag 原子が持つ不對電子を受容する性質があり、 $\text{Ag}(\text{DM})_2$ において形式的に Ag は +1 価、DM 分子は分子一つあたり -0.5 価の電荷をもつ。Fig. 1 に DM 分子構造と $\text{Ag}(\text{DM})_2$ の結晶構造を示す。 $\text{Ag}(\text{DM})_2$ は、空間群 $I4_1/a$ の正方晶をとる。注目すべきは、DM 分子が c 軸方向へ積層して、1 次元の無限鎖 (カラム) 構造 (Fig. 1(c)) を有している点である。このカラム構造により、DM 分子の π 軌道が c 軸方向へ規則正しく重なることができ、1 次元の π バンドが形成される。したがって、DM 分子が受容した不對電子は c 軸方向へ容易に移動できる。一方、a, b 軸方向には、この π 軌道の重なりは小さいため、異方性をもった金属的電気伝導が発現する。以上をまとめると、 $\text{Ag}(\text{DM})_2$ の 1 次元金属伝導の発現には、(1) Ag から DM 分子への電荷移動によって生じた不對電子、(2) DM 分子が c 軸方向へ積層して形成される 1 次元カラム構造、という 2 つの要素が重要になり、いずれの要素が欠落しても一次元金属伝導は発現しない。

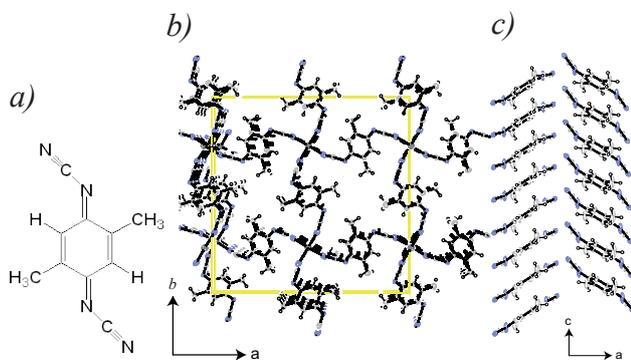


Figure 1

(a) Molecular structure of DM and (b) crystal structure of $\text{Ag}(\text{DM})_2$ viewed along the stacking c-axis. (c) Molecular stacking structure of DM molecules viewed perpendicular to the c-axis. Only DM molecules are depicted.

3. UV 照射による伝導変化

Fig. 2 に、直流 4 端子法で測定した照射前後での電気抵抗の温度依存性を示す [4]。照射前の段階では電気抵抗の温度依存性は金属的であるが、照射後は半導体的な温度依存性を示す。この性質を利用することで、金属-半導体接合子構造を UV 照射で作成することが可能になる。実例として、最も単純な接合子構造であるダイオードを作成した例を Fig. 3 に示す [4]。これは、 $\text{Ag}(\text{DM})_2$ の単結晶の c 軸方向に対して片側半分だけ UV 光を照射した後の電圧-電流曲線である。典型的な金属-半導体の接合子と同様な整流作用が発現する。この伝導性の変化は不可逆的であり、数ヶ月経っても元の金属的な挙動は示さなかった。

更に、本物質に対して UV 照射強度を高めて照射したところ、半導体ではなく絶縁体の性質を持つ光生成物が得られた。外見が本来の黒色から褐色透明に変化した。また、粉末 XRD を測定したところ、回折パターンが現れず、アモルファスであることが分かった [6]。我々はこれらの光誘起生成物を区別するため、未照射の $\text{Ag}(\text{DM})_2$ そのものを α とし、半導体を β 、絶縁体を γ と便宜的に名付けて区別している [5]。 β と γ はそれぞれ元々の α の化学組成を保っており、NMR 及び Raman 分光の測定結果から DM 分子は UV 照射による分解を受けていないことがわかった。更に、半導体の β に関しては、基本的に α と類似の結晶構造を有するが、照射時間がある時間以上行くと α の結晶構造とは全く異質な別の構造が出現することが粉末

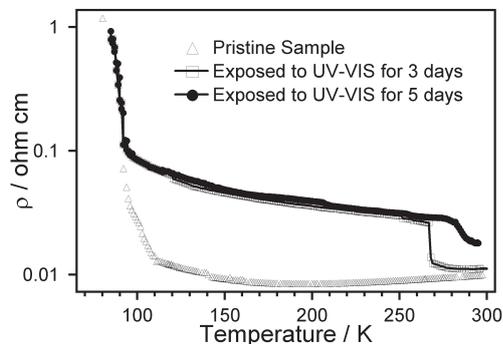


Figure 2
Temperature dependence of the resistivity for a single crystal and photo-product β of $\text{Ag}(\text{DM})_2$. *An illumination condition is written in ref.[4].

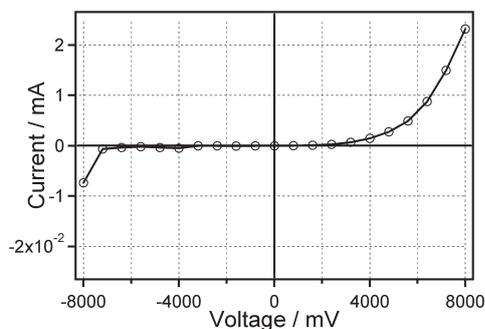


Figure 3
I-V property curve of a single crystal of $\text{Ag}(\text{DM})_2$ after UV illumination on the half of it. The illumination continued for about three weeks from both sides of the needle crystal at room temperature (290 K).

XRD の結果より判明した。この詳細は文献 [7] に譲るが、元々の α がもつ結晶構造とこの異質な構造を含むものをそれぞれ、 $\beta 1$, $\beta 2$ と区別している。本稿では、より単純な構造の $\beta 1$ のみ扱うこととする。

4. XAFS スペクトル

α の電気伝導発現に重要な不対電子の量 (2 節で示した 2 項のうちの (1)) を調べるため、Ag の価数に敏感な Ag の L_3 端 XANES スペクトルを取得した。Fig. 4 に Ag 箔、 α 、そして各光生成物の XAFS スペクトルをしめす。このスペクトルは、PF BL-11B に於いて全電子収量法を用いて測定したものである。吸収端近傍の微細構造に着目すると、 α には 3355 eV 付近にピークが存在する。これは、Ag の $2p_{3/2}$ 軌道から Ag の $4d-5s$ 混成軌道への双極子遷移のために生じるピークである。金属状態の $\text{Ag}(0)$ 価の状態では、このピークはきわめて弱くなる。 $\beta 1$ のスペクトルをみると、 $\beta 1$ にも明確なピークが存在する。また、その強度は実験誤差範囲内 ($\pm 10\%$) で一致し、強度が減少していないことも分かった。以上から、Ag の化学状態は +1 価であって光還元は生じていないことが判明した。更に、絶縁体 γ に関しても、同じく明瞭なピークが存在する。ピークのエネルギー位置とその強度には多少の変化がみられるものの、少なくとも大多数の Ag イオンは還元されずに 1 価を保持していることが分かった。また、表面敏感な Auger 電子収量法による XAFS 測定の結果でも、同様の結果が得られた [8]。

以上から、電導性の変化は、光還元の結果 DM 上の不対電子の数が減ったためではなく、1 次元のカラム構造において何らかの変調が生じていると考えられる (2 節で示した 2 項の (2))。そこで、Ag 近傍の構造解析を行うため、Ag K 吸収端 EXAFS スペクトルを測定した。EXAFS により、Ag 周りの原子の結合距離や配位数を知ることができる。Fig. 5 に PF-AR NW10A に於いて測定したスペクトルの Fourier 変換 (FT) をしめす。試料は 15K まで冷却された状態で測定した。FT からは吸収原子の Ag 原子周辺の局所構造を知ることができ、ピークの位置から結合距離、

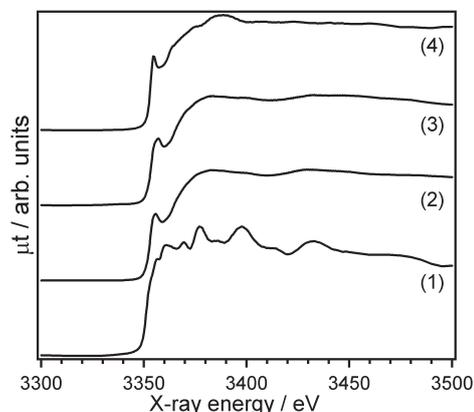


Figure 4
Ag L_3 -edge XANES spectra of (1) Ag metal foil, (2) α - $\text{Ag}(\text{DM})_2$ and photoproducts (3) $\beta 1$ and (4) γ in the total electron yield mode.

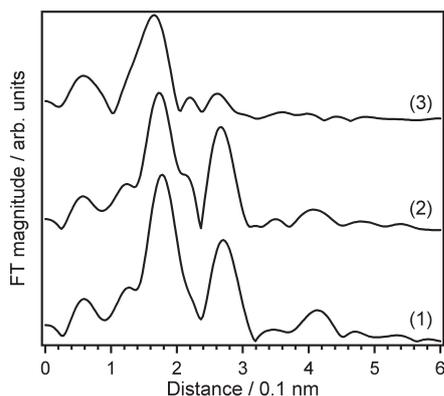


Figure 5
Ag K-edge EXAFS Fourier transforms for (1) α , (2) $\beta 1$ and (3) γ forms of $\text{Ag}(\text{DM})_2$.

Table 1 One-shell curve fitting result for $\beta 1$ and γ assuming α structure

Photo product	Coordination number	Bond distance/nm
$\beta 1$	3.2 ± 0.2	0.225 ± 0.006
γ	2.2 ± 0.12	0.215 ± 0.006

Phase shift and backscattering amplitude functions are derived from the α assumptions: coordination number, 4; bond distance between Ag cation and N atom: 0.228 nm.

ピーク強度から配位数が決定できる。 α のFTにおいて、0.18 nmの第1ピーク、0.27 nmの第2ピーク、0.41 nmの第3ピークはそれぞれAgの第1, 第2, 第3配位原子のN, C, N原子を示す。第2, 第3配位原子までピークが明瞭に観測できるのは、DM分子のN-C-N基が直線的に配置しているために生じる影散乱の為である。 $\beta 1$ の第1配位ピークに着目すると、 α のそれよりも明瞭にピークに肩が存在することが確認できる。 α のFTをもとに $\beta 1$ のFTを1本のAg-N結合を仮定して解析すると、配位数は3.2へ減少していた(Table 1)。これは、 $\text{Ag}(\text{DM})_2$ 分子が分解して、Ag-N結合が切断したためか、Ag-N結合のN原子の位置に変調が生じて、局所的な静的無秩序状態が生じたためと解釈される。また、第2ピークの強度とその位置は変化しておらず、第2配位のC原子は元の位置を保持していることもわかった。

一方、 γ のFTでは第1ピークの強度が α のそれより低下し、ピーク位置も短距離側へシフトしている。また、第2配位ピークが消失している。これらの特徴から、 γ のAgとN原子の結合距離は短くなり(Table 1)、Ag-N-Cの配置が直線的ではなくなったことが示唆される。 γ はアモルファスであるので、Ag周りのDM分子は不規則な配位構造をとっている可能性がある。

5. 伝導変化メカニズムの考察

XAFSの結果を踏まえて伝導メカニズムを考察する。これまで、 $\beta 1$ についてこれまでに判明している事実を列挙すると、以下になる。

- 1 粉末XRDの結果では、 $\beta 1$ は α と類似の結晶構造を保持しており、 γ を含まない[7]。
- 2 磁化率の結果から、格子全体に対して3%程度の局在

スピが存在する[12]。

3. 元素分析の結果から、 α と同一の化学組成をもっている[7]。
4. Raman分光, NMRの結果から、DM分子自体の構造は変化していないものの、それらの原子位置には僅かにずれが生じていることが示唆される[4,7]。
5. NMRのKnightシフトから、DMカラム内の電気伝導性は低下している[7]。

また、今回のXAFSの結果から、 $\beta 1$ 中のAgの化学状態は+1価であり、第1配位のN原子との結合距離が一部変化している。以上の結果から、 $\beta 1$ は大方 $\text{Ag}(\text{DM})_2$ の構造を保持しているが、一部Ag-N原子位置が変調を受けていると結論される。すなわち、 $\beta 1$ は変調を受けた新しい構造と元々の構造である α の混合体であると考えられ、この新しい構造を α' と呼ぶこととする。EXAFSの詳細な解析結果から、 α' はAg-Nの距離が短くなっていること及び、 α と α' の割合は、 α' が全体の20%程度であることが判明した。XRDの解析より、 α' はランダムに存在するのではなく、ドメインを構成していることが示唆される。以上を総合すると、Ag-Nの結合距離が僅かに変わった構造である α' が一種の相を形成し、 α 相と α' 相の境界でDM分子の π 軌道の重なりが小さくなり、不対電子が伝導する際の活性化障壁が生じ、電気伝導性が半導体になると考えられる。こうしたミスマッチをもつドメイン境界は格子欠陥になり、低次元伝導体のキャリアをトラップしやすいために局在スピが観察されると期待される[13-15]。実際、 $\beta 1$ では α には存在しない孤立スピが形成され、格子全体に対して3%程度である。また、その量は α' の割合よりも十分小さく、このモデルを支持している[12]。

γ に関しては、XANESの結果からAgとDM分子のNとの配位関係は保たれているものの、Ag原子周辺の局所構造は α のそれとは大きく異なっている。以前の研究から、 γ はUV光のみではなく、熱でも生成することが分かっているが、 α から γ への反応は発熱反応($\Delta H = -126.8 \text{ kJ mol}^{-1}$)であり[6]、熱力学的に α より γ の方が安定であることを意味する。更に、不対電子が完全に消失していることから不対電子がDM分子同士の結合(ポリマライゼーション)によってペアリングを起こしていると考えるのが妥当である。 α から γ への変化は、大きな自由エネルギーの減少により不可逆的に生じ、一部のAg-DM結合が切断されると同時に不対電子がペアを形成できるほどに構造が大きく変化し、Ag周りの局所構造も劇的に変化したと考えられる。このように、不対電子の消失、および1次元カラムの消失が合わさって、 γ の絶縁性が発現すると考えられる。

6. まとめ

電荷移動錯体 $\text{Ag}(\text{DM})_2$ のUV光による伝導変化(金属伝導 α から半導体 $\beta 1$, α から絶縁体 γ)を主にXAFSによって明らかにした。半導体の $\beta 1$ は元々の構造である α と、 α に対してDM分子の位置関係が異なった相である α' と

で構成される。 α と α' の境界では DM 分子同士の π 軌道の重なり不整合が生じ、伝導に際しての活性化障壁となり、半導体化した。絶縁体の γ に関しては、DM 分子同士のポリマリゼーションによって、不対電子の消失、そして構造のアモルファス化が誘起されたため、絶縁化したと考えられる。これらの伝導変化メカニズムの情報は、分子レベルでの構造の変化と電気伝導というマクロな性質を結びつけたもので、今後の Ag(DM)₂ および類似物質のリソグラフィ技術に応用したデバイス作成へ向けて重要な役割を果たすものと期待できる。

謝辞

本研究は、菅原英之氏、稲辺保教授（北大院理）、北島義典氏（物構研）との共同研究であり、PF 課題番号は 2004G062、及び 2006G05 のもとで行われた。また、特別研究員奨励費（19・1749）の助成を受けて行われた。

引用文献

- [1] M. R. Bryce and L. C. Murphy, *Nature* **309**, 119 (1984).
- [2] S. Yamaguchi and R. S. Potember, *Synthetic Metals* **78**, 117 (1996).
- [3] K. Xiao, J. Tao, Z. Pan, et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **46**, 2650 (2007).
- [4] T. Naito, T. Inabe, H. Niimi, et al., *Adv. Mater.* **16**, 1786 (2004).
- [5] T. Miyamoto, H. Niimi, W.-J. Chun, et al., *Chem. Lett.* **36**, 1008 (2007).
- [6] T. Naito, H. Sugawara, T. Inabe, et al., *Adv. Funct. Mater.* **17**, 1663 (2007).
- [7] T. Naito, H. Sugawara, and T. Inabe, *Nanotechnology* **18**, 424008 (2007).
- [8] T. Miyamoto, Y. Kitajima, H. Sugawara, et al., *J. Phys. Chem. C* **113**, 20476 (2009).
- [9] A. Aumüller, P. Erk, G. Klebe, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **25**, 740 (1986).
- [10] R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, et al., *Chem. Lett.* 1579 (1987).
- [11] H.-P. Werner, J. U. V. Schütz, H. C. Wolf, et al., *Solid State Commun.* **65**, 809 (1988).
- [12] T. Naito, H. Sugawara, T. Inabe, et al., *Multifunctional Conducting Molecular Materials*, Eds. G. Saito, F. Wudl, R. C. Haddon, T. Tanigaki, T. Enoki, H. E. Katz and M. Maesato, RSC Publishing, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, pp. 181-184 (2007).
- [13] G. Baskaran, *Phys. Rev. B* **22**, 3744 (1980).
- [14] T. Ishiguro and K. Yamaji, *Organic Superconductors*, Springer-Verlag, Berlin (1989).
- [15] M. M. Fogler, S. Teber, and B. I. Shklovskii, *Phys. Rev. B* **69**, 035413 (2004).

(原稿受付：2009年12月11日)

著者紹介

宮本剛志 Takeshi MIYAMOTO

北海道大学大学院工学研究科量子理工学専攻 博士課程3年
〒001-0021 北海道札幌市北区北21条西10丁目
TEL/FAX: 011-706-9114

e-mail: mymt@cat.hokudai.ac.jp

略歴：2007年北海道大学大学院工学研究科量子理工学専攻修士課程修了、同年日本学術振興会特別研究員、現在に至る。

内藤俊雄 Toshio NAITO

北海道大学大学院理学研究院 准教授
〒060-0810 札幌市北区北10条西8丁目
TEL/FAX 011-706-3563

e-mail: tnaito@sci.hokudai.ac.jp

略歴：1990年東京大学大学院理学系研究科修士課程修了、同年東邦大学理学部化学科助手、1995年東邦大学理学部化学科講師、1996年北海道大学大学院理学研究科化学専攻講師、2001年北海道大学大学院理学研究科化学専攻助教授、現在に至る。理学博士（1995年取得）。

朝倉清高 Kiyotaka ASAKURA

北海道大学触媒化学研究センター 教授
〒001-0021 北海道札幌市北区北21条西10丁目
TEL/FAX: 011-706-9113

e-mail: askr@cat.hokudai.ac.jp

略歴：1984年東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程中退、同年東京大学理学部化学教室助手、1992年東京大学理学部化学教室講師、1994年東京大学理学部助教授、1999年北海道大学触媒化学研究センター教授、現在に至る。理学博士（1987年取得）。