HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Modification of the Electronic Properties of the TCNQ Anion Radical Salts by Cation Design and Carrier Doping [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	窪田, 啓之
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第11915号
Issue Date	2015-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/59033
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Hiroyuki_Kubota_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　氏名 窪 田　啓 之

学 位 論 文 題 名

Modification of the Electronic Properties of the TCNQ Anion Radical Salts by Cation Design and Carrier Doping

（カチオン設計およびキャリアドーピングによる TCNQ アニオンラジカル塩の電子構造制御）

有機物は、柔軟性・溶媒への可溶性・精製の容易さ・構成分子の配向や配列制御が可能といった、無機物には無い長所を多く有している。そのため、導電性や磁性などの、従来無機物に特有と考えられてきた物理的性質を有機物によって発現させることができれば、製品の低コスト化・軽量化・大面積化の実現が可能であり、経済的にも非常に重要な意味をもつ。有機エレクトロニクスは、このような電子機能をもった有機物を設計・合成し、その実用化を目指す研究領域である。

有機結晶が電子機能を発現させるためには、二成分間で電荷が移動した電荷移動錯体やラジカル塩を用いることが有効である。例えば導電性を得るためには、構成成分分子が分離積層構造および分数電荷を持つことが必要である。この二成分の組成や積層状態、およびそれに伴う電子構造は、二成分の相対的なサイズによって変化すると考えられるが、サイズを系統的に変化させた一連の化合物の単結晶を作製し、結晶構造と組成、電子構造のデータを揃え、を総括的に議論した例はほとんど無かった。

また、近年、電子供与体である TTF の単結晶と電子受容体である TCNQ の単結晶を貼り合わせた接触界面において、電荷移動に起因する金属的な電気伝導が発現することが報告された。この手法は半導体の界面において簡単かつ効果的にキャリアドーピングを起こすことができる。これを、絶縁体である完全にイオン化したラジカル塩に応用すると、電子機能の付与が可能になると考えられる。

以上のような背景に基づき、本研究では TCNQ アニオンラジカル塩を用い、カチオン設計によって結晶構造と組成・電子構造がどのように変化するか、また、接触法によるキャリアドーピングについて調べた。

本論文は四章から構成されており、第一章では研究の背景及び目的について述べた。

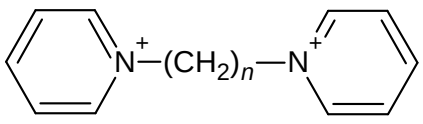


図１　C*n*BPy ジカチオンの構造

第二章では、サイズを一次元方向に系統的に変化させたジカチオン(図１)を対成分とする一連の TCNQ アニオンラジカル塩を取り上げ、サイズ変化に伴う結晶の組成の変化および電子構造の変化について調べた。図１のジカチオンの *n* の値を 1～6 に変化させた 8 種類の結晶について、結晶構造解析のデータをまとめた結果、組成は一次元方向のカチオンサイズ変化によって、系にとって好ましい 1:4 から 1:3 へと変化しうることが確認された。組成の変化を説明するためには、有効ジカチオン長の概念が重要であり、好ましい 1:4 の組成をとるためには、有効ジカチオン長はある一定の範囲に収まっていなければならないことがわかった。サイズ変化によって有効ジカチオン長がこの範囲に収まらなくなる場合に、1:3 の組成へと変化した。

また、同一の組成(1:4)で物性を比較した場合、ジカチオンサイズが増加すると有効ジカチオン長を一定の範囲に留めるために、エネルギー的に不利なコンフォメーションをとることが必要で、これが TCNQ カラムの多量体化をもたらし、結果としてすべての TCNQ 塩の伝導挙動は半導体的になった。ジカチオンサイズの減少は組成の変化および溶媒分子の導入をもたらした。溶媒の導入された(C1BPy)(TCNQ)$_4$CH$_3$CN ではカチオンサイズの小ささによってひずみの少ない TCNQ カラムが形成されており、これがシリーズ中最も高い導電性をもたらしていた。また、電子構造の詳細を知るためには、磁性を調べることが有効であると考え、磁化率測定を行った。その結果、安定な二量体を形成できる $n = 3, 4$ のときにみられる一次元反強磁性的挙動から、カラムのひずみ・組成の変化に対応して singlet-triplet タイプや非磁性へと変化しており、カラムの多量体化の変化が TCNQ のスピン状態にも影響を与えることがわかった(図２)。このように、構成成分のサイズ変化による組成への影響および同一組成における電気物性・磁気物性の変化についての知見が得られた。

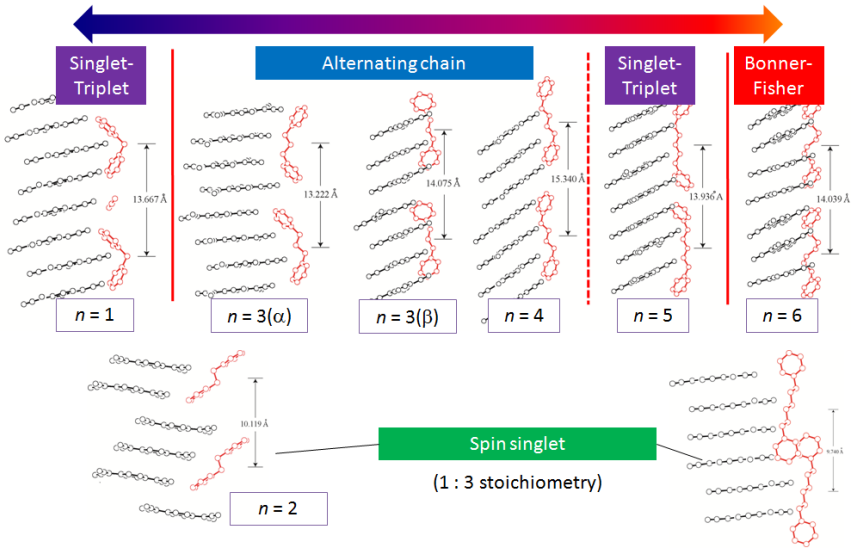


図２　ジカチオンのサイズ変化による構造変化と磁気物性変化

第三章では、F$_4$TCNQ の接触によるアニオンラジカル TCNQ 塩である K-TCNQ へのホールドーピングを試みた。F$_4$TCNQ 接触の結果、面抵抗は接触前に比べて 1 桁低下した。SEM、IR スペクトルの結果から、F$_4$TCNQ 接触後の K-TCNQ の表面には K-F$_4$TCNQ が生じていることがわかった。この結果をもとに、ホールドーピングのメカニズムを構築することができた。伝導パスの候補としては、電荷の注入された K-TCNQ の表面および界面に生じた K-F$_4$TCNQ の二つが考えられたが、導電性 AFM 測定の結果から、K-F$_4$TCNQ は電流を流してはおらず、ホールの注入された K-TCNQ 表面が電気を流していることがわかった。

K-TCNQ は本来、オンサイトクーロン反発と格子の歪みエネルギーとの競合によるバンド絶縁体からモット絶縁体への構造相転移と、低温領域での負性抵抗という特有の物理的性質を持っているが、F$_4$TCNQ 接触によるホールドーピングはこれらの性質にも影響を与え、ホールドーピングが起こった K-TCNQ 結晶表面では構造相転移が起こらなくなること、およびより低い印加電圧で負性抵抗特性が発現することがわかった。これらはどちらも、ホールドーピングにより生じた中性の TCNQ がソリトンとなり、これを介して電子の輸送が行われるためであると結論した。以上より、これまでに接触法で行われていなかった二成分系へのホールドーピングと分離積層構造をもつ結晶へのキャリアドーピングの両方を初めて行うことに成功した。また、ホールドーピングが行われた後の結晶表面の電子輸送特性の変化も考察することができた。

第四章では、本研究で得られた結果を総括し、本研究を踏まえた今後の研究の展望について述べた。