



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_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 窪田 啓之

	主査	教授	佐田 和己
	副査	教授	稲辺 保
審査担当者	副査	教授	鈴木 孝紀
	副査	教授	島田 敏宏
	副査	教授	武田 定
	副査	准教授	原田 潤

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)

著者は、本論文で一貫して TCNQ という電子受容体のアニオンラジカル塩を研究対象としている。TCNQ は導電性有機結晶の研究が盛んになったきっかけを作った象徴的な分子で、1970 年代から多くの研究が行われているが、今回著者は、有機物質の電子状態を変化させるというテーマで、有機エレクトロニクス基礎研究という位置づけでの研究を行っている。

著者は、大きくわけて 2 つの研究を行っているが、最初の研究では、サイズ可変なジカチオンを用い、連続的にジカチオン長を変化させた TCNQ の部分還元塩の単結晶を 8 種作製し、すべての結晶構造を解析し、ジカチオンのサイズが大きく変わっても 1 : 4 という組成が優勢となり、結晶中でのジカチオンの有効サイズがある範囲内に収まる形でパッキングされること、また、エネルギー的に不利な要因が働いたときに初めて 1 : 3 という組成が生じることを明らかにした。いずれの結晶でも部分還元状態の TCNQ は多量体化しており、その結果半導体的な導電特性を示すが、その活性化エネルギーが各結晶での多量体内での不対電子を収容した軌道間の重なり積分が支配的であることを見いだしている。また、この電子の局在性は反強磁性的な磁気物性として現れるが、結晶構造に対応したスピンモデルを用いて説明できることを明らかにした。このように、系統的に対イオンのサイズを変化させた一連のイオンラジカル塩の構造解析、電気物性、磁気物性のデータを完全に体系的に揃えた研究はこれまでに報告されておらず、重要な研究成果と考えられる。

もう一つの研究では、TCNQ が完全にイオン化した絶縁体の塩、K-TCNQ について、接触ドーピングという手法で結晶表面にホールをドーピングして、電子構造を変化させる試みを行っている。TCNQ よりも電子受容性の強いアクセプタを K-TCNQ の表面に接触させると、TCNQ アニオンから接触させたアクセプタに電子の移動が起こり、その結果、K-TCNQ 結晶表面にホールがドーピングされ導電性が向上することを見いだしている。接触された表面（界面）について SEM, IR, 導電性 AFM といった手法を用いて調べ、界面でドーピングが起こる機構について考察している。

以上の研究成果は、著者が TCNQ アニオンラジカル塩の電子状態を、対イオンのサイズ効果および接触ドーピングという手法で変調させることに成功したものであり、有機エレクトロニクスの基礎研究として多大な貢献をなすものとして認められる。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。