

TTF COONH_4 塩の混合原子価状態変化による物性制御への試み

(物質・材料研究機構) ○寺内毅, 小林由佳

【緒言】 Siを代表とする無機半導体の優れた点は、不純物添加によりドープレベルを変化させ、任意にキャリア濃度を制御できるところにある。これまでに我々は、セルフドーブ有機塩橋物質、テトラチアフルバレン-2-カルボキシレート アンモニウム塩（以下、 $\text{TTF}\text{COO}\cdot\text{NH}_4^+$ ）を見出し、その合成法、キャリア発生機構について報告している[1]。この物質は、溶液内のプロトン化反応をきっかけとしてラジカル生成反応が進行するため[2]、ドーピングプロセスにおいて結晶化溶媒の影響を大きく受けるものと予想される。そこで本研究では、種々の溶媒を用いて $\text{TTF}\text{COO}\cdot\text{NH}_4^+$ 塩のセルフドーブを行うことにより、ドープレベル制御の可否について検討すると共に、得られた塩の組成評価を行った。もしも、ドープレベルを結晶化溶媒によって多段階に制御できるならば、望みとする混合原子価状態を簡便に得ることが可能となり、ひいては電子物性の精密制御に繋がる重要な合成手法となり得る。

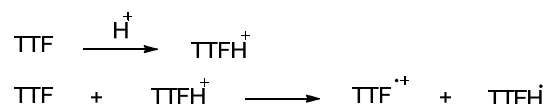


図1 TTFのプロトン化とラジカル生成反応 [2]

【実験】 種々の溶媒に溶解した TTFCOOH 溶液に28%アンモニア水溶液を添加し攪拌して、5℃で一晩静置した。得られた粉末微結晶を濾過、乾燥した後に収率を算出した。塩の組成は元素分析及び重DMSOに溶解した ^1H NMR(600MHz)測定により同定した。また、得られた粉末微結晶サンプルの拡散反射スペクトルを200 - 2000nmの波長領域について測定した後に、同一のサンプルを用いてESR測定を室温条件で行った。それぞれのサンプルのESRスピニングナルの面積を標準物質と比較することによりスピン濃度の定量を行った。

【結果と考察】 結晶化溶媒に応じて結晶成長速度に差異が生じると共に、得られた結晶の色に若干の違いが認められた。さらに、 ^1H NMR測定からTTF環上のプロトン(Ha)のケミカルシフトが結晶化溶媒に応じて変化することが分かった(図2)。各種溶媒と収率、 ^1H NMRケミカルシフトを表1に示す。

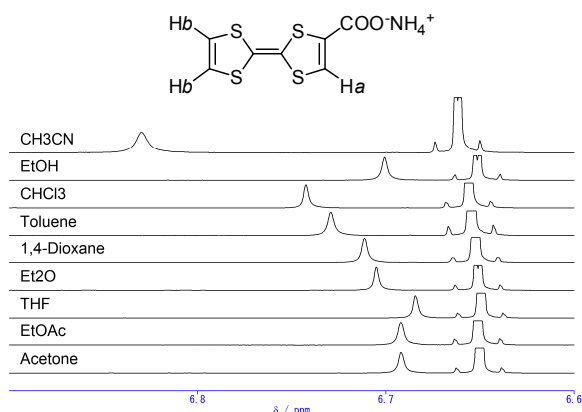


図2 $\text{TTF}\text{COO}\cdot\text{NH}_4^+$ 塩のプロトンケミカルシフトの結晶化溶媒依存性

表1

Solvents	Yield (%)	Chemical shift (ppm)	
		Ha	Hb
CH_3CN	22.7	6.83	6.66
EtOH	26.2	6.70	6.65
CHCl_3	39.2	6.74	6.66
Toluene	22.8	6.73	6.65
1,4-Dioxane	62.9	6.71	6.65
Et_2O	48.3	6.71	6.65
THF	42.5	6.68	6.65
EtOAc	14.2	6.69	6.65
Acetone	21.8	6.69	6.65

次に、粉末微結晶の拡散反射スペクトルをKM変換により吸収スペクトルに変換したチャートを図3に示す。全体的に、800nm以下の領域のバンド内遷移に由来する吸収と800nmの長波長領域のバンド間遷移に由来する吸収に分類されることが分かる。いずれにおいても、結晶化溶媒の誘電率が高く、TTF環上のプロトン(Ha)のケミカルシフト値がより低磁場に検出されるサンプルほど吸収強度が高く、特に長波長領域の吸収に有意な差が認められた。これは、塩の混合原子価状態に依存する吸収であり、ドープレベルの違いを反映しているものと考えられる。

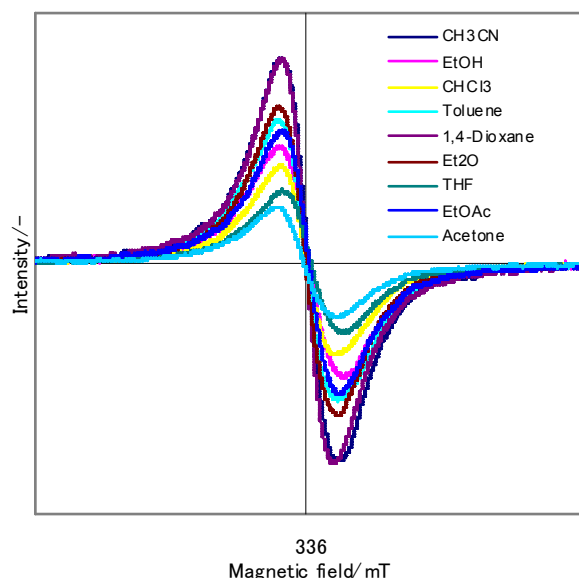
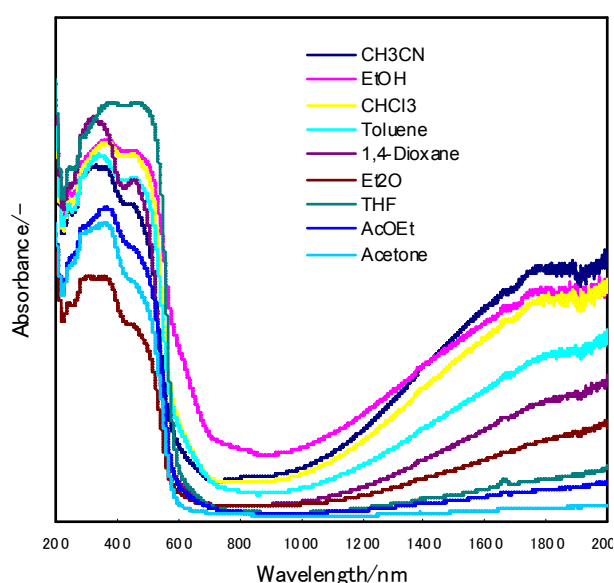


図3 TTF·COO-NH₄⁺粉末微結晶の拡散反射スペクトル 図4 TTF·COO-NH₄⁺粉末微結晶のESRスピニングナル

TTF·COO-NH₄⁺塩の量を規格化したESRスピニングナルを図4に示す。それぞれのシグナルのg値は異方性を含むものであるが2.006045 - 2.006285の範囲にあり、詳細なるESR解析から同定された値とほぼ一致する[3]。これにより、結晶溶媒種に依存せずに同種のTTFラジカルカチオンが結晶内に発生していることが分かる。一方で、ラジカル種の発生量は結晶溶媒に大きく依存しており、その強度は光吸収スペクトルの長波長領域の吸収強度と溶液中でのTTF環上プロトンのケミカルシフト値との間で正の相関関係が認められた。これらの分析から、結晶化溶媒によるドープレベルの多段階制御が可能であることが明らかとなった。当日はその詳細について報告する。

[1] Kobayashi, Y., Yoshioka, M., Saigo, K., Hashizume, D., Ogura, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9995-10002.

[2] Giffard, M., Alonso, P., Garin, J., Gorgues, A., Nguyen, T. P., Richomme, P., Robert, A., Roncali, J., Uriel, S., *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 298-300.

[3] Furukawa, K., Nakamura, T., Kobayashi, Y., Ogura, T., *J. Phys. Soc. Jpn.* **2010**, *79*, 053701.