

ラチェット波によるイオン電流駆動の検討

(名大院理¹、名大物国センター²)○小高 真慧¹、松下 未知雄¹、阿波賀 邦夫^{1,3}

A study of ionic current induced by ratchet wave

(Graduate School of Science, Nagoya Univ.¹, RCMS²)○Masato Odaka¹, Michio M. Matsushita¹, Kunio Awaga^{1,2}

[序] 空間的に反転対称性の崩れたポテンシャルをもつ物質においては、熱運動などの本来ランダムな運動に方向性が生じる場合がある(図1)。ラチェットポテンシャルはその代表例であり、生体中の物質輸送に利用されている^[1]。ラチェットポテンシャルによる物質輸送には外部からの一方向的なエネルギー供給を必要としないことから、人工的な分子モデルの構築も試みられている。これに対し、本研究では、空間的に平坦な物質中に時間的に反転対称をもたない交流信号(ラチェット波)を加えることで物質輸送を試みた。電解液中のイオンの移動度は加速電場の変位速度に応じて変化するため、ラチェット波を用いて一方向には線形に応答させ、逆方向には追従できない速度で変化させることで、平均的には一方向のイオン電流を得られると考えられる(図2)。今回、ラチェット波として様々な対称性を持つのこぎり波を電解液に入力し、そのときに生じる電圧の変化を観察した。

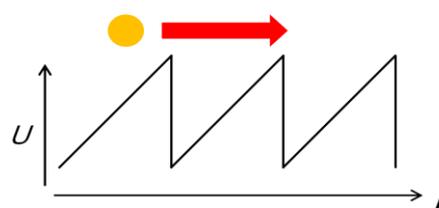


図1 ラチェットポテンシャルの概略

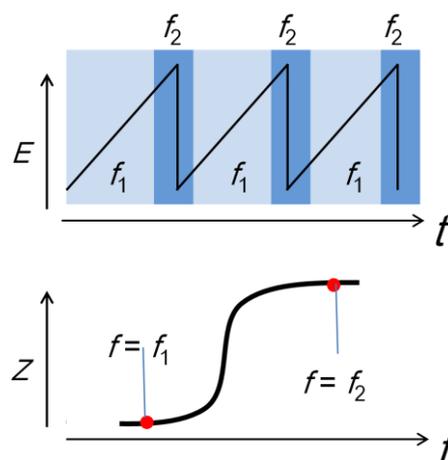


図2 上: のこぎり波の概略
下: 典型的な電解液のインピーダンスのこぎり波は f_1 と f_2 の周波数を持ち、 f_1 ではイオンが追従できるのに対して f_2 では追従できない。

[実験] 測定系の概略を図3

に示す。試料としては、tetrabutylammonium bromide (TBAB) の benzonitrile (BN) 溶液を用い、長さ 30 cm、内径 3 mm

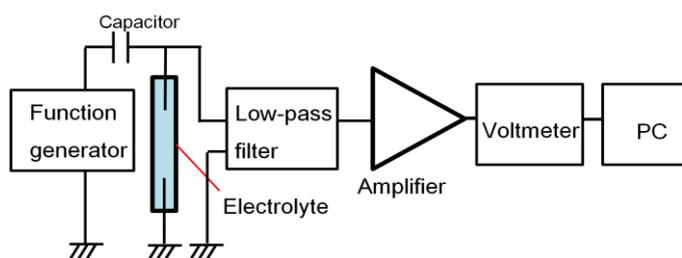


図3 測定系の概略

のシリコン製チューブに充填した。直径 0.5 mm のステンレス線 7 cm をコイル状にまとめたものを電極としてチューブの両端に挿入した。信号発生器で発生させたのこぎり波を、直流をカットするコンデンサーを介して試料に入力し、電極の両端に表れる電圧信号のうち交流成分をローパスフィルタによりカットし、直流成分のみアンプで増幅し、電圧計で記録した。

[結果と考察] シリコンチューブに充填した 2 mM TBAB 溶液のインピーダンスの周波数依存性を図 4 に示す。1 Hz から 10 kHz までの周波数領域ではほぼ一定のインピーダンスを示したのに対して、100 kHz 付近でインピーダンスの上昇が見られた。このインピーダンス上昇は、イオンの運動が電場の交替速度に追従できないことを示している。この結果から遅い領域で 10 kHz 以下、速い領域で 100 kHz 以上の周波数を持つのこぎり波を入力することで、一方向へのイオン輸送を誘起できると考えられる。

そこで実際に繰り返し周波数 10 kHz、振幅 5 V ののこぎり波を入力した場合の測定結果を図 5 に示す。左右対称な三角波(50%)から、100%および0%の波形に切り替えた場合に、電圧の下降、および上昇が見られた。これはラチェット波により電解液のチューブ内のイオンの空間分布に偏りが生じたためと考えられる。

電解液に含まれるイオン種、溶媒、印加するのこぎり波の波形、繰り返し周波数などへの依存性について報告する。

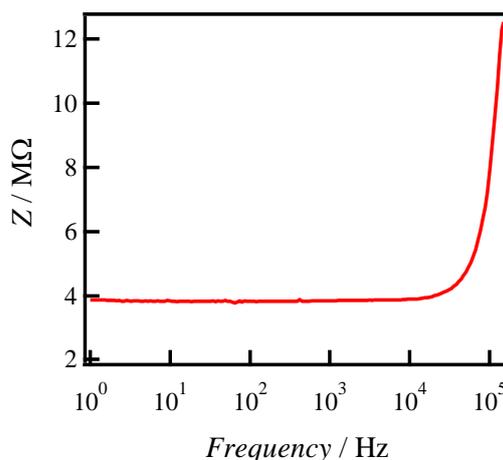


図 4 2 mM TBAB/BN のインピーダンスの周波数依存性

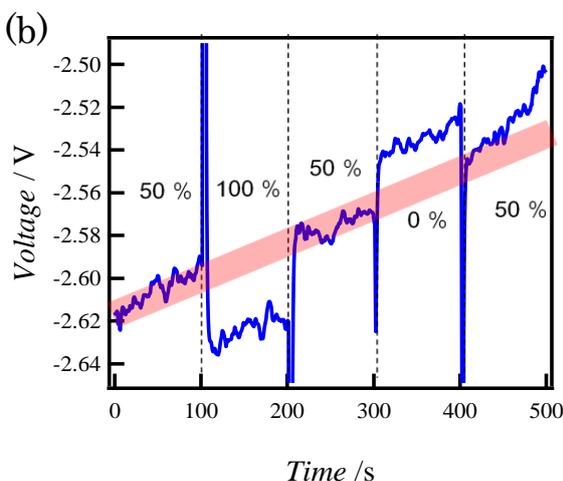
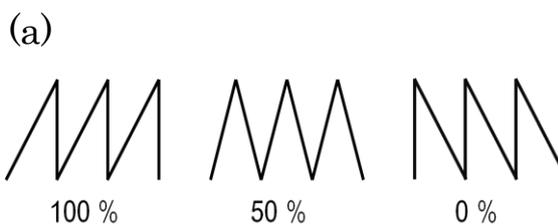


図 5 (a): 印加したのこぎり波の波形 (b): 出力電圧の波形依存性

第一原理計算による新規エレクトライド材料の探索

(九大・先導研¹, インド工科大・化学², コーネル大・化学³, コーネル大・物理⁴)

○辻 雄太¹, Dasari Prasad², Sabri Elatresh³, Roald Hoffmann³, Neil Ashcroft⁴, 吉澤 一成¹

Discovering New Electride Materials by the First-Principles Calculation

(IMCE, Kyushu Univ.¹, Department of Chemistry, IIT², Department of Chemistry, Cornell Univ.³, LASSP, Cornell Univ.⁴)

○Yuta Tsuji¹, Dasari Prasad², Sabri Elatresh³, Roald Hoffmann³, Neil Ashcroft⁴, Kazunari Yoshizawa¹

【序】エレクトライド（電子化物）とは陰イオンとして振る舞う電子を含有するイオン性化合物である。このような物質の形態はアルカリ金属の液体アンモニア溶液や色中心などに見られ、古くから知られていた。1983年に Dye らによってクラウンエーテルを用いた有機結晶のエレクトライド $\text{Cs}^+(18\text{-crown-6})_2 \cdot e^-$ が初めて合成された[1]。近年では、細野らによってセメント材料を用いた熱的に安定な無機結晶のエレクトライド $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot 4e^-$ (C12A7) が合成されている[2]。これらの化合物中でアニオン性の電子は格子間に弱く束縛されており、電子を出しやすいため、触媒や電子デバイスの材料として期待されている。

その他のエレクトライドとしては、アルカリ土類金属窒化物の一種である Ca_2N が知られている[3]。この化合物は1963年に Ahmad によって初めて合成され、N原子の周りにCa原子が6個配位した八面体を基本構造とした層状結晶を形成する。Caイオンの電荷は通常 Ca^{2+} でNイオンの電荷は通常 N^{3-} であるため、 $[\text{Ca}_2\text{N}]^+ \cdot e^-$ と書かれ、二次元的な陰イオン性の電子が層間に存在し2次元エレクトライドを形成する。

我々はアルカリ土類金属窒化物がエレクトライドになるように、アルカリ金属窒化物も存在すればエレクトライドになるのではないかと期待している。アルカリ金属窒化物としては窒化リチウム (Li_3N) が有名であるが、アルカリ金属窒化物はこれまでのところ知られていない。そこで、我々はリチウムの窒化物である Li_4N という組成を理論計算により検討した。

【計算方法】近年では、計算機能力の飛躍的な向上と、種々のアルゴリズムの改良によって、化合物の組成情報のみから、安定および準安定な結晶構造を第一原理計算により予測することが可能となっている。我々は遺伝的アルゴリズムを用いた XtalOpt プログラムおよび粒子群最適化アルゴリズムを用いた CALYPSO プログラムを密度汎関数計算パッケージ VASP とともに用いて Li_4N の結晶構造探索を行った。汎関数には GGA-PBE を用いた。得られた結晶構造に対して、Phonopy プログラムを用いてフォノンの計算も行い、虚数振動数が見つかった場合はその振動モードの方向に構造を歪ませて、再度構造最適化を行い、さらに安定な構造を得た。

【結果と考察】結晶構造探索の結果 0.02 eV/atom という非常に狭いエネルギー範囲に 23 個の別の構造が発見された。これらはフォノンの計算結果からすべて局所安定構造であると確認している。また、熱力学的には Li と Li_3N への分解に対する反応熱がほぼ 0 であり、準安定状態として存在しうるのではないかと期待している。

得られた 23 個の結晶構造では、いずれも NLi_n ($n=6-9$) 多面体を基本構造としている。我々はこれらの構造を以下の三種類のタイプに分類した。タイプ a: NLi_n 多面体からなる層状構造で層間に Li 原子を含む。タイプ b: NLi_n 多面体からなる層状構造で層間に Li 原子を含まない。タイプ c: NLi_n 多面体が三次元的に繋がった構造。この三種類の代表的構造を図 1 に示す。

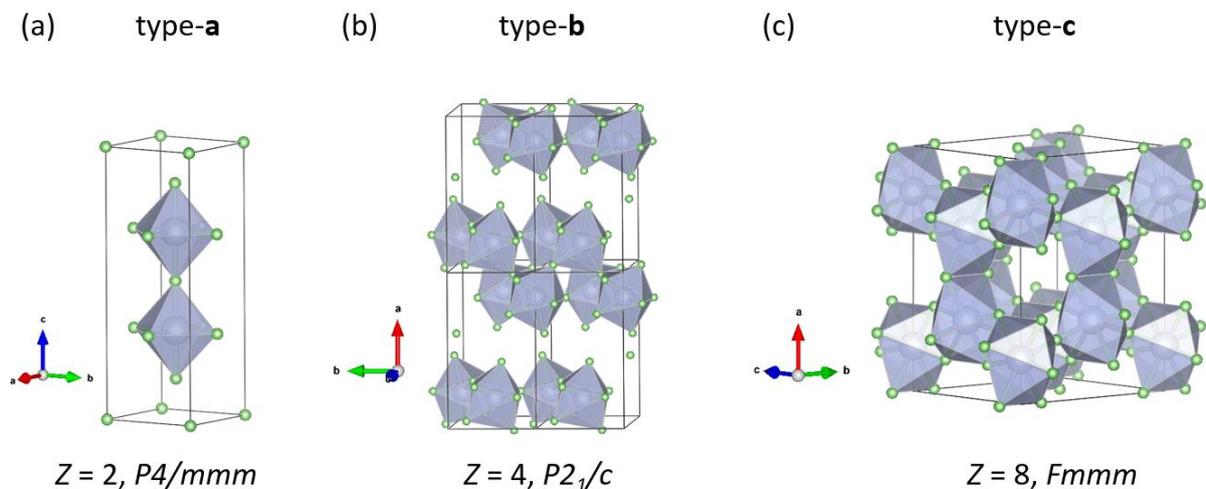


図 1. 結晶構造探索により発見された Li_4N の準安定構造の例。三種類（タイプ a からタイプ c）に分類されたそれぞれの代表的な構造を示す。Li は緑色、N はグレーで NLi_n 多面体を基本として表示している。それぞれの構造の下には単位格子中の式量 Z および結晶構造の空間群が示されている。

得られたすべての構造に対して、電子局在関数(electron localization function: ELF)およびフェルミ準位近傍の電荷密度分布を計算し、いずれの構造もエレクトライドであることを確認している。また、すべての構造において状態密度およびバンド構造から金属的な伝導性が期待される。タイプ a およびタイプ b の構造はアニオン性電子が層間に存在し 2 次元エレクトライドの候補となるのに対して、タイプ c では各々の構造に応じてアニオン性電子の次元性は 0 次元、2 次元、および 3 次元となりうる事が明らかとなった。

[1] Ellaboudy, A.; Dye, J. L.; Smith, P. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6490-6491.

[2] Matsuishi, S.; Toda, Y.; Miyakawa, M.; Hayashi, K.; Kamiya, T.; Hirano, M.; Tanaka, I.; Hosono, H. *Science* **2003**, *301*, 626-629.

[3] Lee, K.; Kim, S. W.; Toda, Y.; Matsuishi, S.; Hosono, H. *Nature* **2013**, *494*, 336-340.

LaOF におけるイオン伝導機構の第一原理計算

(東大院理¹, 東北大院理², KAST³) ○岡 真悠子¹, 神坂 英幸¹, 福村 知昭², 長谷川 哲也^{1,3}

DFT-based first-principles calculations about the ionic conducting mechanism of LaOF

(School of science, Univ. of Tokyo¹, School of science, Tohoku Univ.², KAST³)○Mayuko Oka¹, Hideyuki Kamisaka¹, Tomoteru Fukumura², Tetsuya Hasegawa^{1,3}

【序】イオン伝導体はガスセンサーなど様々な工学的応用を持ち、近年では特に燃料電池や二次電池の電解質材料として活用されている。二次電池材料として代表的なイオン種には Li^+ が挙げられるが、新たな可能性として F 伝導体の応用も提唱されており^[1]、様々なイオン伝導体の開発が求められている。

$\text{LaO}_{1-x}\text{F}_{1+2x}$ ($x = 0-0.5$) は、組成比 x の増加に伴ってイオン伝導種が F から O^{2-} に変化する興味深い挙動を示す^{[2][3]}。また、 $x = 0.5$ の組成に類縁する希土類オキシフッ化物において、既存の酸素イオン伝導体に匹敵するイオン伝導性が報告されている^[4]。 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_{1+2x}$ の構造は、螢石構造をもつ La のフレームと、F/O のアニオンオーダーで理解される。 $x = 0$ の場合には [1 1 1] 方向へのオーダーが起き菱面体晶を取り、 x が僅かに増えると [0 0 1] 方向へオーダーし正方晶となる^[2]。 $x = 0.5$ 付近では螢石構造が報告されており、F が全ての O を層間に押し出す構造が予想されている^[3]。しかし、こうしたアニオンオーダーとイオン伝導性の関係、またイオン伝導種のカロスオーバー現象が生じる機構は理解されていない。

本研究では、この現象について、まず $x = 0$ での状況を調べた。第一原理バンド計算により、LaOF 中の F および O^{2-} について、Frenkel 欠陥生成エネルギー評価、*ab initio* MD 計算による拡散経路の観察、NEB 法による拡散障壁の評価を行った。その結果、F Frenkel 対の生成が支配的であり、この Frenkel 対がイオン伝導性に寄与していることが明らかとなった。

【計算方法】計算は VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) を使い、汎関数には PBE 型 (Perdew–Burke–Ernzerhof) を使用した。対象とする Frenkel 欠陥は、Kröger-Vink 記法で $\text{F}_\text{F}^\times \rightarrow \text{V}_\text{F} + \text{F}_\text{i}$ 及び $\text{O}_\text{O}^\times \rightarrow \text{V}_\text{O} + \text{O}_\text{i}$ と表される。Frenkel 欠陥の生成エネルギーは、(1) 欠陥/層間イオンを個別の単位セルで扱う方法 および (2) 単位セルに一对の Frenkel 対を含める方法の二通りで求めた。

次に、1 組の Frenkel 対を導入した $2 \times 2 \times 2$ 倍セルに対して、*ab initio* MD 計算を行った。時間ステップは 2.0 fs、系の温度は温度を緩やかに上昇させた後、Nóse–Hoover 法に移った。F/O イオンの軌跡から平均二乗変位 (MSD) を算出し、イオン伝導

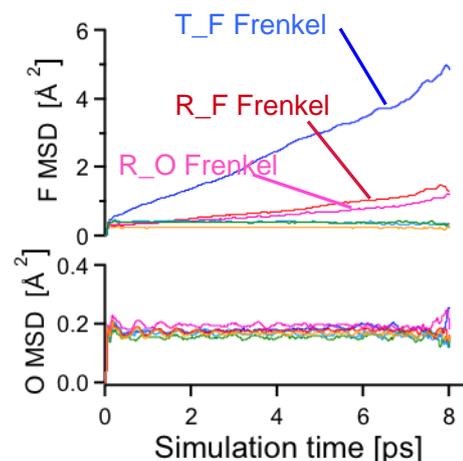


図 1. F/O Frenkel 対を入れた正方晶(T)及び菱面体晶(R)構造における F/O の MSD

度を比較した。MD 計算において観察された二種類のイオン伝導経路; (1) 層間イオンの interstitialcy 拡散 (=準格子間拡散 ; kick-out 機構) と (2) 欠損の拡散 のそれぞれについて、climbing image nudged elastic band (CI-NEB)法を用い、拡散障壁の評価を行った。

【結果と考察】Frenkel 対の生成エネルギーを比較した結果、F Frenkel 対は O Frenkel 対より 1.7 eV 以上安定であり、F Frenkel 対が支配的に生成することが分かった。図 1 に、F/O Frenkel 対を入れた正方晶及び菱面体晶構造における F/O の平均二乗変位を示す。正方晶構造に F Frenkel 対が導入された場合に、最も高いイオン伝導性が発現した(図 1 青線)。一方、O Frenkel 対の場合には、酸素イオンの拡散は観察されなかった。Frenkel 対を含まない構造は、いずれもイオン拡散を示さなかった(図 1 緑、黄色線)。Ab initio MD 計算の軌跡を観察したところ、正方晶中の F Frenkel 対では、層間イオンが F 層の F を追い出して拡散する機構が見られた (interstitialcy 機構、図 2 赤矢印)。同時に、F 欠損を介した拡散も観察された (図 2 黒矢印)。菱面体晶構造においては、F/O Frenkel 対のいずれについても、欠損を介した F イオン拡散のみが観察された。

CI-NEB 法による拡散障壁の評価を表 1 に示す。正方晶中の F Frenkel 対では、(1) 層間イオンの interstitialcy 拡散 (2) 欠損の拡散いずれについてもほぼ同じ拡散障壁を示した。

interstitialcy 機構の拡散障壁は、上記の場合のみ十分小さな値 (0.34 eV)となった。正方晶の O Frenkel 対においては、継続的な拡散は見られず、O Frenkel 対が消滅する遷移のみ観察された。菱面体晶構造における拡散障壁も、ab initio MD 計算での挙動と一致した。

以上の結果より、 $x=0$ で見られた F イオン伝導性は、正方晶及び菱面体晶構造における欠損を介した F イオン拡散及び正方晶における層間 F の interstitialcy 拡散に起因し、特に後者の寄与が大きいことが明らかになった。

【参考文献】 [1] M. Anji Reddy *et al.*, *J. Mater. Chem.* **21**, 17059 (2011). [2] K. T. Jacob *et al.*, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **3**, 312 (2006). [3] M. Ando *et al.*, *Chem. Mater.* **16**, 4109 (2004). [4] M. Takashima *et al.*, *J. Alloys Compd.* **408**, 468 (2006).

【謝辞】本研究は、JST、CREST の支援を受けたものである。本研究の理論計算は、自然科学研究機構 計算科学研究センターの利用により行ったものである。

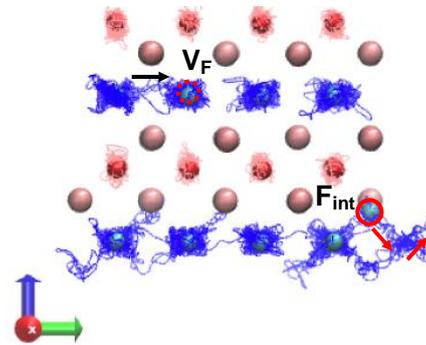


図 2. F Frenkel 対を入れた正方晶構造における ab initio MD 計算の軌跡 (F: 青線、O: 淡赤線)

	(1) int, F [eV]	(1) int, O [eV]	(2) def, F [eV]	(2) def, O [eV]
F (T)	0.34		0.30	1.20
O (T)	--	2.29	--	1.03
F (R)	1.24		0.29	1.39
O (R)	0.97		0.19	0.86

表 1. F/O Frenkel 対を入れた正方晶(T)及び菱面体晶(R)構造における拡散障壁; (1)層間イオンの interstitialcy 拡散 (2)欠損の拡散。Ab initio MD で見られた拡散機構を網掛部で示した。表中の--は、障壁が生じない(系の安定化が起きた)ことを示す。

固体イオン伝導体による熱化学電池のゼーベック係数の制御

(¹九大院工、²九大 CMS、³JST-さきがけ)

○山田 鉄兵^{1,2,3}、下野 智弥¹、松木 昌也¹、君塚 信夫^{1,2}

Control of Seebeck Coefficient of Thermo-Electrochemical Cell by Solid Electrolyte

(Kyushu Univ., JST-PRESTO)

Tepei Yamada, Tomoya Shimono, Masaya Matsuki, Nobuo Kimizuka

【序】

IoT デバイスなどへの電源として、廃熱を電気エネルギーに変換する熱電変換素子の様な発電素子が注目を集める。室温付近での熱電変換素子としては Bi_2Te_3 などの半導体が用いられるが、1 素子あたり、温度差あたりの起電力（ゼーベック係数、 S_e ）が約 0.2 mV/K と低く、多数のデバイスの直列接続が必要となる。また直列につなぐ際には導電体で接続すると熱の流出が起こるため、p 型と n 型の熱電変換素子を交互に接続する必要がある。しかし n 型の熱電変換素子と比べ、p 型の素子の特性が低いため効率の良い熱電変換ができないという問題がある。

我々は熱化学電池に着目した。熱化学電池はレドックス対が形成する酸化還元平衡電位が温度により変化することを利用する熱電変換素子である（図 1）。平衡電位の温度変化は 1 mV/K 前後と高いため、素子の簡素化が期待できる。しかしこれまでは液体を用いるため、デバイス化が困難であった。

我々はこの熱化学電池の固体デバイス化を目指した。具体的にはヨウ化物イオン (I^-) とトリヨウ化物イオン (I_3^-) との酸化還元からなる熱化学電池を固体イオン伝導体中で行うことで、ゼーベック係数や性能にどのような影響が出るか評価を行った。

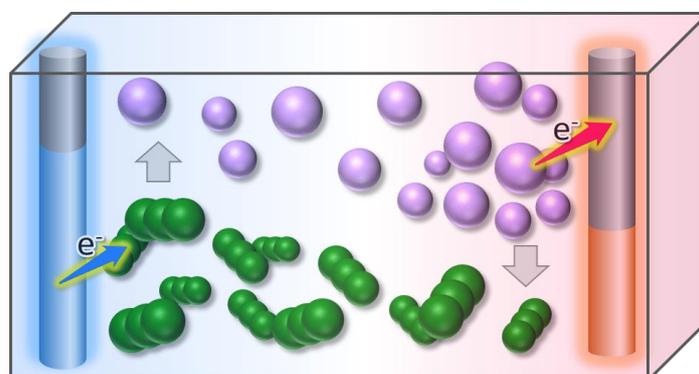


図 1 固体熱化学電池の模式図。緑が I_3^- 、紫が I^- を示す。濃淡などによる平衡電位の変化に伴い酸化還元平衡電位が変化し、熱電変換が可能になる。

ヨウ化物イオンを有する固体イオン伝導体として、コリン(Choline)に着目した(図2)。コリンはOH基を有しており、ヨウ化物イオンとの水素結合を形成することで、ヨウ素の脱離を防ぐことが可能となる。我々はここにI₃⁻をドープすることで、固体熱化学電池の構築を目指した。

【実験】

ヨウ化コリンをメタノールに溶解し、規定量のヨウ素を加えたのち溶媒を減圧留去してサンプルを得た。粉末 XRD 回折パターンは、元のヨウ化コリンのものと同様であった。また DSC カーブもほぼ同様で、相挙動にも変化が見られなかったことから、I₃⁻が均一に混ざった構造が構築されたことがわかった。熱電測定には Choline [I₃]_{0.99} [I⁻]_{0.01} を用いた。得られた試料をペレットに整形し、ITO 電極で挟み、温度差を加え、Sourcemeter を用いて負荷電圧と電流を測定した。

【結果と考察】

この試料を用いて得られた温度差と電位差との関係を図2に示す。固体相である III 相において起電力が確認され、ゼーベック係数は $S_e = -0.82 \text{ mV/K}$ となり、高温側が負極となる p 型の特性を示した。

一方、溶液系でのゼーベック係数は $+0.55 \text{ mV/K}$ 程度と、固体系とは符号が逆で n 型の特性を示すことが知られており、実際に我々も確認した。以上の結果より、熱化学電池を固体化することで、溶液系とは全く異なる結果が得られることがわかった。原因については現在考察中であるが、ネルンストの式

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[I_3^-]}{[I^-]}$$

より、イオンの濃淡が温度勾配で形成されることで、電位差が現れたと推測している。イオン結晶中では、イオンの移動度がイオン種ごとに大きく異なっているため、溶液中では見られない濃淡の差が生じ、それにより溶液系とは異なるゼーベック係数が得られたものと考えている。このことは、柔粘性結晶相への相転移により熱電効果がほとんど見られなくなったことから示唆される。

熱伝導率や伝導度、 zT および熱効率についても見積もった。イオン伝導度が非常に低いため zT および熱効率は低い値となったが、長時間の安定作動は確認された。

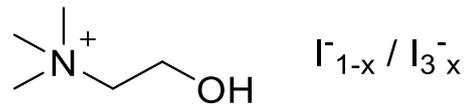


図2 ヨウ化コリンの分子構造

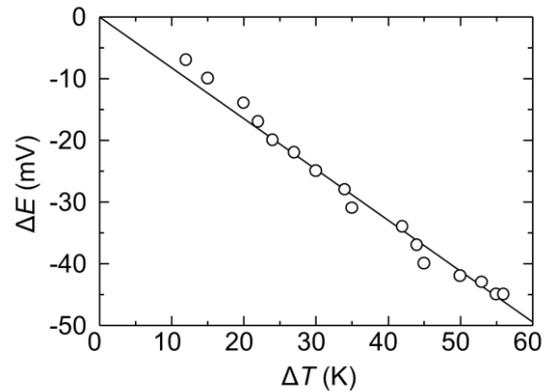


図2 ヨウ化コリン試料の電位差(ΔE)と温度差(ΔT)との関係

チエノイソインジゴ類縁体を用いた有機電界効果トランジスタ

(東工大 院・理工) ○劉 東昊、長谷川 司、芦沢 実、川本 正、松本 英俊、森 健彦

Organic Field-Effect Transistors with Thienoisindigo Analogues

(Tokyo Institute of Technology) ○Dongho Yoo, Tsukasa Hasegawa, Minoru Ashizawa, Tadashi

Kawamoto, Hidetoshi Matsumoto, and Takehiko Mori

【序】 インジゴはジーンズなどに使われている染料として知られており、イソインジゴ (IIG) はインジゴの構造異性体である。インジゴも IIG も有機半導体で、関連研究が盛んに行われており、当研究室ではインジゴと IIG のシミュレーションによるトランジスタ特性の計算結果をはじめ^[1]、インジゴの誘導体^[2]、IIG およびその類縁体^[3]のトランジスタ特性について報告した。また、基本骨格分子であるインジゴと IIG は、どちらの化合物もアンバイポーラトランジスタ特性を示すことが報告されている^[3,4]。

IIG は合成が容易で様々な Donor-Acceptor 型高分子の Acceptor 部として利用されている^[5]。IIG のベンゼン環をチオフェン環に変えたチエノイソインジゴ (TIIG, Fig. 1) は、S-O 相互作用により分子は高い平面性を持ち、より密な分子積層が期待できる。

合成上の理由からこれまで TIIG 骨格の多くは、N 位に可溶性のアルキル置換基を導入したポリマーのモノマーユニットとして報告されている^[6,7]。一方で、低分子系において TIIG 骨格を用いた場合、N 位の置換基が分子の横方向の重なりを妨げる要因になり、2 次元的な伝導パスの構築には不利と考えられる。本研究では N 位に H 原子を残した合成法を開拓し、いくつかの TIIG 系類縁体に着目して Fig. 2 に示した化合物を合成し、それらの物性およびトランジスタ特性について検討を行った。

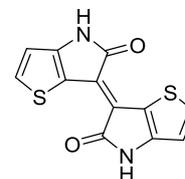


Fig. 1 TIIG

【実験】 N 位に、保護基として Boc 基を用いたイサチン類縁体の合成を経由して以下のような TIIG 類縁体を合成した。

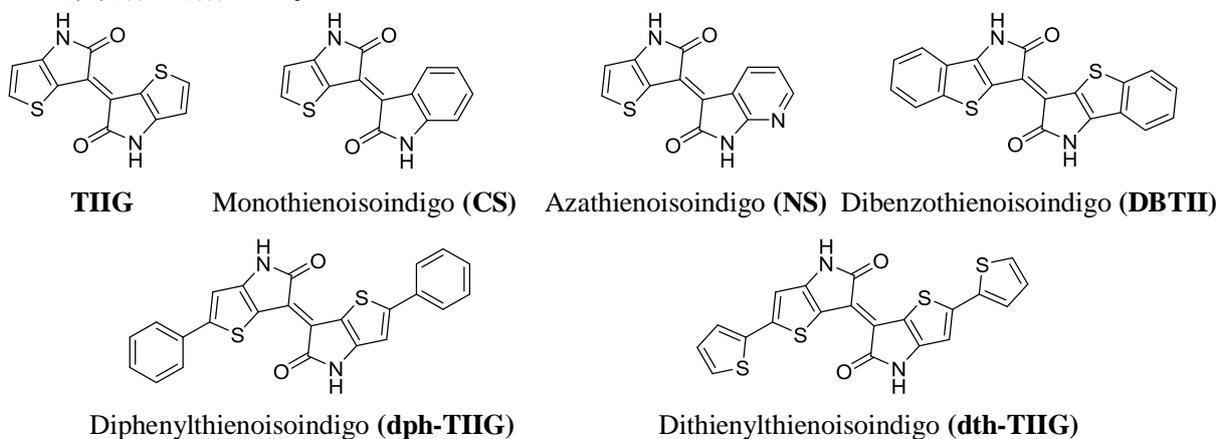


Fig. 2 チエノイソインジゴの類縁体

各々の化合物を昇華精製した後、テトラテトラコンタンを 20 nm 真空蒸着した Si/SiO₂ 基板に活性層として真空蒸着し、金を電極 (W/L = 1000 μm / 100 μm) として蒸着した薄膜トランジスタの特性を真空中 (10⁻³ Pa) で評価した。また、各化合物の電気化学特性を CV と UV-Vis で測定

し、デバイスの XRD 測定および AFM 観察で薄膜構造と表面を評価した。昇華法や溶液法で単結晶を得、構造解析を行い、拡張ヒュッケル法によりトランスファー積分を見積もった^[8]。

【結果と考察】

TIIG のバンドギャップは約 2.0 eV と求められ、CS と NS も同程度のバンドギャップが求められた。このバンドギャップは IIG のバンドギャップ(CV)^[3]より約 0.3 eV 小さい。また、HOMO と LUMO のエネルギー準位は TIIG>CS>NS の順に深くなった。DBTII, dph-TIIG, dth-TIIG のように π 共役系がより伸びている分子はバンドギャップがより狭くなり、約 1.8 eV 程度となった。以下に TIIG と dph-TIIG の結晶構造を示す。

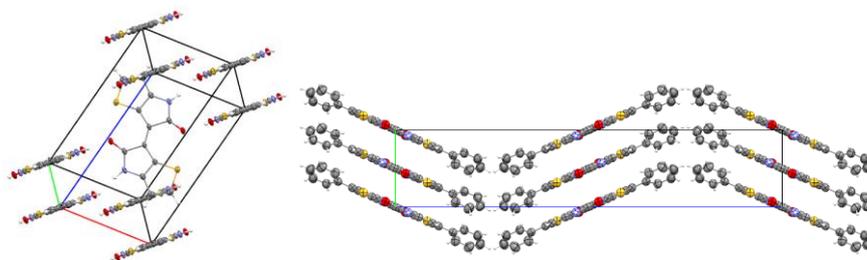


Fig. 3 TIIG の結晶構造(左)と dph-TIIG の結晶構造(右)

両方の化合物とも一分子独立で TIIG は、 $P2_1/n$, $a = 8.23564(15) \text{ \AA}$, $b = 4.76654(9) \text{ \AA}$, $c = 14.1245(3) \text{ \AA}$, $\beta = 96.7481(7)^\circ$, $V = 550.625(18) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ であり、dph-TIIG は、 $Pbca$, $a = 7.88168(10) \text{ \AA}$, $b = 7.13603(10) \text{ \AA}$, $c = 35.6666(9) \text{ \AA}$, $V = 2006.03(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ である。TIIG は Monoclinic であるが、dph-TIIG は Orthorhombic であることからフェニル基をつけることにより結晶の対称性が良くなったと考えられる。また、TIIG は b 軸方向にスタックしており、IIG の β 構造^[3]と類似している。dph-TIIG は骨格の TIIG の部分が Brickwork 構造、フェニル基が Herringbone 構造をとっており、TIIG の部分とフェニル基のねじれ角は 30.1° である。この構造は 5,5'-ジフェニルインジゴ^[2]と類似構造である。NH \cdots O 結合長はどちらも 2.82 \AA となった。

各分子のトランジスタ特性を測定した結果、Fig. 2 のすべての分子がアンバイポーラ特性を示した。TIIG と dph-TIIG の伝達特性を以下に示す。TIIG は最大電子移動度 $2.87 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 最大ホール移動度 $1.55 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示し、dph-TIIG は最大電子移動度 $0.108 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 最大ホール移動度 $8.70 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示した。

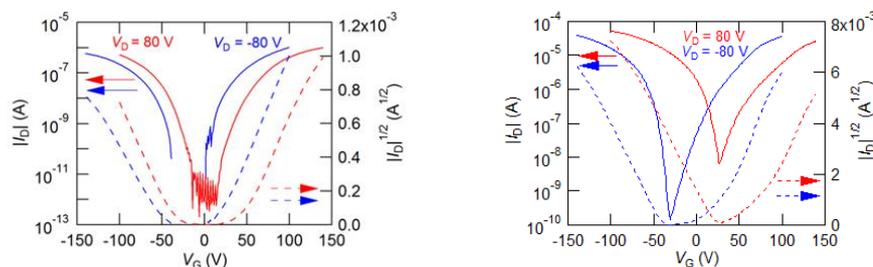


Fig. 4 TIIG(左)と、dph-TIIG(右)を活性層とした薄膜トランジスタの伝達特性

【参考文献】

- [1] H. Kojima and T. Mori, *Chem. Lett.*, **2013**, 42, 68. [2] O. Pitayatanakul *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 9311. [3] M. Ashizawa *et al.*, *Org. Electr.*, **2016**, 35, 95. [4] M. Irimia-Vladu *et al.*, *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 375. [5] T. Lei *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 6099. [6] T. Hasegawa *et al.*, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 61035. [7] Gitish K. Dutta *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, 23, 5317. [8] T. Mori *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, 57, 627.

ビロダニン誘導体を用いた n 型有機電界効果トランジスタ

(東工大理工¹, レンヌ第一大², 東大物性研³) ○飯嶋 広大¹, Yann Le Gal², Agathe Filatre-Furcate², 東野 寿樹³, Dominique Lorcy², 森 健彦¹

n-Channel organic field-effect transistors based on birhodanine derivatives

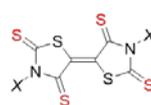
(Tokyo Tech¹, Univ. of Rennes 1², The Univ. of Tokyo³) ○Kodai Iijima¹, Yann Le Gal², Agathe Filatre-Furcate², Toshiki Higashino³, Dominique Lorcy², Takehiko Mori¹

【序】 n型の有機トランジスタ材料の開発はp型と比較して遅れており、その原因の1つとしてn型材料の気相不安定性がある。これを踏まえた分子設計の指針として、強い電子アクセプターを設計することが挙げられる。また近年優れた特性を示すp型有機トランジスタ材料の多くはチエノアセン類である。チエノアセン類はHOMOの係数が硫黄原子上に大きく乗っており、S-SやS- π などのカルコゲン相互作用により高いキャリア移動度が実現していると考えられる。このようなカルコゲン相互作用の活用はn型材料においては例がまだ少ない。以上2点を踏まえて我々の研究チームは硫黄原子を多く含む強い

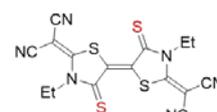
アクセプター分子DXBTTC (Fig. 1, 上) のトランジスタ特性を報告してきた[1, 2]。特にプロピル基を導入したDPBTTCを用いた薄膜トランジスタは、高い移動度 (大気下で平均 $0.15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) と気相安定性を示し、この分子骨格がn型トランジスタ材料として優れていることが伺える。そこで本研究では、DXBTTC骨格の系拡張を検討するため、分子内の内側2つあるいは外側2つのチオケトン部位を酸素置換したビロダニン誘導体を設計し (Fig. 1, 下)、その基礎物性、構造の変化とトランジスタ特性との相関について報告する。今後これらの化合物群の名称について、内側チオケトン (S)、外側ケトン (O)、アルキル基 (R) の順にSO-Rなどと表記する。

【実験】 SO-Et はレンヌ大の研究グループによって報告されている方法[3]で、OS-R は最近報告された方法[4]でそれぞれ合成した。再結晶および昇華によって精製し、トランジスタ作製に用いた。X線構造解析用の単結晶はトルエンからの再結晶により作成した。解析した結晶構造について拡張ヒュッケル法に基づきトランスファー積分を算出した。電気化学特性はサイクリックボルタメトリー (CV) 測定によって評価した。基準物質としてフェロセンを用い、 $\text{Fc}/\text{Fc}^+ = -4.8 \text{ eV}$ としてLUMO準位を算出した。トランジスタの作製には熱成長酸化シリコン (300 nm) を絶縁層に持つシリコン基板を用いた。基板を洗浄し、表面処理としてテトラテトラコンタン ($\text{C}_{44}\text{H}_{90}$, TTC) を 20 nm 真空蒸着した後、活性層としてビロダニン誘導体を 50 nm 真空蒸着し、ソース・ドレイン電極として金をパターンニングした ($W/L = 1000 \mu\text{m}/100 \mu\text{m}$)。トランジスタ測定は真空下と大気下にて行った。薄膜評価のために原子間力顕微鏡 (AFM) による観察および薄膜 X線回折 (XRD) 測定を行った。

Previous Work

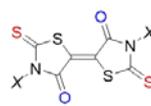


DXBTTC
X = Me, Et, Pr, Bu
(SS-Me, SS-Et, SS-Pr, SS-Bu)

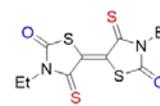


SCN-Et

This Work



Birhodanine
X = Me, Et, Pr, Bu
(OS-Me, OS-Et, OS-Pr, OS-Bu)



SO-Et

Fig. 1 含硫黄アクセプター分子。

【結果と考察】各化合物の特性を Fig. 2 にまとめた。CV 測定の結果、いずれのピロダニン誘導体においても母体の **SS-Pr** よりも浅い LUMO 準位が得られ、酸素置換効果が確認された。特筆すべきは、置換位置によって LUMO 準位が異なっている点である。すなわち、内側に酸素置換した **OS-R** (-3.7 eV) は、外側に置換した **SO-Et** (-3.9 eV) と比べてより浅い LUMO 準位を示し、置換部位が電子アクセプター性の強弱を決定している。この起源として、ピロダニン骨格の安定化構造の寄与が推測される。具体的には、電子を受け取った際にピロダニン骨格は内側の S あるいは O で負電荷を安定化するため、この酸性度の差異が大きく寄与していると考えられる。

結晶構造についてもピロダニン誘導体は酸素置換により、母体の **SS-Pr** のカラム構造とは異なるヘリンボーン分子配列を示した。**SO-Et** と **OS-Et** で多少異なるものの、酸素原子がロダニン環を構成する原子と相互作用することにより、ヘリンボーン構造を構築している。**SO-Et** ではスタック方向 (*a*) の分子間距離が 6.82 Å と **OS-Et** の 7.94 Å (*c*) よりも 1 Å 以上短いため、スタック方向のトランスファー積分 *a* が大きくなっている。**OS-Et** と **OS-Pr** を比較すると **OS-Pr** の方が斜め方向のトランスファー積分 *p* が小さくなっている。これは **OS-Pr** では二面角が 71° と **OS-Et** の 64° よりも大きくなっており、LUMO の重なりが小さくなったためだと考えられる。

薄膜トランジスタについて、**SO-Et** と **OS-Et** はほぼ同程度のトランジスタ特性を示し、真空下の測定では **SS-Pr** に匹敵する電子移動度が得られた。これは結晶構造が異なるものの、トランスファー積分の絶対値が同程度であるためと考えられる。しかしながら、大気暴露によって移動度の低下と閾値電圧の増大が見られた。これは **SO-Et** と **OS-Et** のアクセプター性が **SS-Pr** よりも弱いことから説明される[5]。また、**OS-Pr** の移動度は **OS-Et** よりも低く、トランスファー積分の大小関係と矛盾しない結果が得られた。

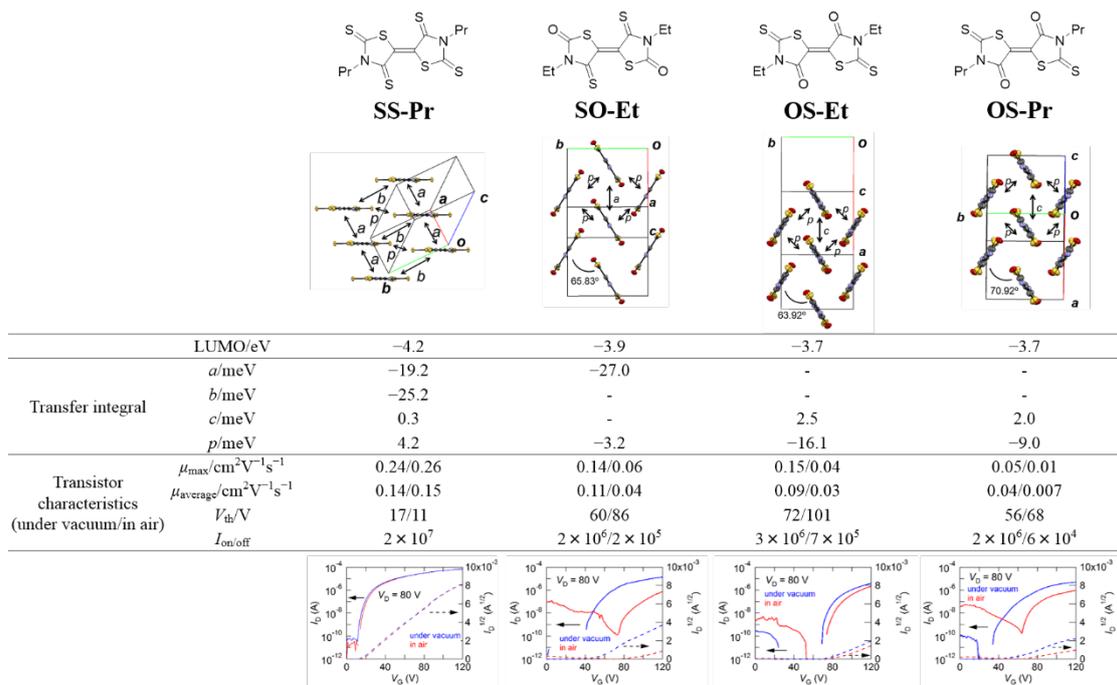


Fig. 2 各種特性のまとめ。

【参考文献】

- [1] A. Filatre-Furcate *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 3569. [2] K. Iijima *et al.*, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 3 月, 21p-W521-2. [3] Y. Le Gal *et al.*, *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, 13, 8479. [4] F. Nasiri *et al.*, *J. Heterocyclic Chem.*, **2016**, 53, 989. [5] H. Usta *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **2011**, 44, 501.

ドナー結晶とアクセプター結晶の接触界面で生じる電荷移動

(北大院・理¹、北大院・総化²)○高橋 幸裕¹, 島田 拓郎², 原田 潤¹, 稲辺 保¹

Charge transfer between electron donor and acceptor single crystals

(Facul. of Sci., Hokkaido Univ.¹, Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.²)Yukihiko Takahashi^{1,3}, Takuro Shimada², Jun Harada², Tamotsu Inabe^{2,3}

【序】

電子供与性(ドナー)分子 TTF と電子受容性(アクセプター)分子 TCNQ は、有機溶媒中で混合することで電荷移動錯体 TTF-TCNQ となり、結晶中で部分的に電荷移動した TTF と TCNQ がそれぞれ 1 次元伝導カラムを形成する。その結果、本物質は室温で 300 S cm^{-1} という高い電気伝導度と金属的な輸送特性を示すことが広く知られている。しかしながら近年、中性の TTF 単結晶と中性の TCNQ 結晶の接触界面においても金属的な輸送特性が発現するとの報告がなされ[1]、基礎科学や産業の分野においても注目を集めている。これまでに我々は、そのメカニズムの解明に向けた様々な実験を行い TTF 結晶と TCNQ 結晶接触界面における金属的な挙動は、界面に成長する TTF-TCNQ ナノ結晶と中性 TCNQ 結晶表面に生成した TCNQ^{-1} によるものであることを明らかにした。[2] ここで我々は、接触界面にて電荷移動錯体結晶を作ることなく、単純な電荷注入のみに起因した金属的挙動を観測するため材料探索を行った。その結果ニッケルフタロシアニン(Ni(Pc))単結晶と F_2TCNQ 単結晶の接触界面にて金属的挙動の発現を確認した(図1)。この接触界面について粉末 X 線回折および赤外分光により詳細な測定を行ったところ、 Ni(Pc) と F_2TCNQ からなる電荷移動錯体の存在は示唆されず、両結晶間での電荷注入が確認された。このことからドナー・アクセプター結晶の接触界面において電荷のみの移動による金属的挙動の発現が可能であることを示した。ここでこのような結晶接触界面における輸送特性や電荷移動量は、用いる結

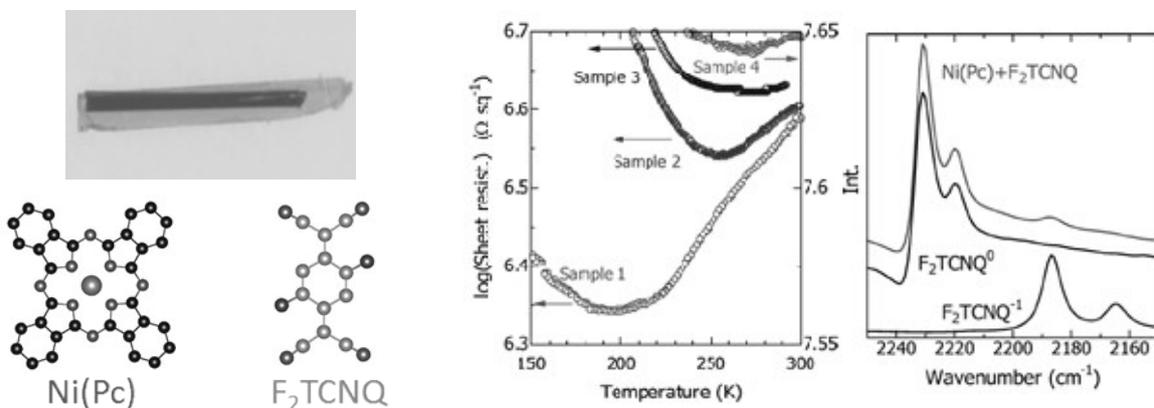


図1 Ni(Pc) 結晶を接触させた F_2TCNQ 結晶表面(左)とその界面の面抵抗の温度依存性(中)および接触界面の赤外スペクトル(右)

晶のバンド構造や結晶構造など様々な要素によって異なることが予想できる。本研究では、様々なドナー・アクセプター分子を用いた系統的な研究や輸送特性の結晶面及び測定結晶軸依存性の研究によって結晶接触界面に生じる金属的挙動の発現条件や界面の面抵抗の定量的な理解を目的としている。

【実験・考察】

アクセプター分子 F_2TCNQ の単結晶に対し、7種類のドナー分子（図2）の単結晶を接触させ、その接触界面における輸送特性の測定を行った。図3に示すように界面の電気伝導度は、as-grown の F_2TCNQ と比較してすべての接触界面において高伝導化が確認された。接触界面の面抵抗値は固体状態のイオン化ポテンシャル (I_s) にある程度相関が見られ、伝導度の温度変化では、Ni(Pc)、Co(Pc)、ET、Picene との接触界面において金属的な輸送特性も観測された。特に Picene イオン化ポテンシャルと F_2TCNQ の電気陰性度の差は、1.1 eV にも及び、接触界面では、このような大きなエネルギーギャップも乗り越えて電荷移動が生じていることが示唆された。

また F_2TCNQ は、気流法によって単結晶作製を行うと、棒状と平板状の結晶が得られる。これらは、同形結晶ではあるが表面の面指数の異なるものである。そこで本研究では分子配向の異なる面にドナー結晶を接触させ、その輸送特性を観察した。講演では、この表面の導電性 AFM や ESR の測定結果と共に、有機結晶の接触界面で生じる電荷移動のメカニズムについて詳細に議論する。

[1] H. Alves, and A. F. Morpurgo, *et al.*, *Nature Mater.*, **7**, 574-580, (2008).

[2] Y. Takahashi, *et. al.*, *J. Phys. Chem.C.*, **116**, 700-703 (2012).

[3] Y. Takahashi, *et. al.*, *Chem.Mater.*, **26**, 993-998 (2014).

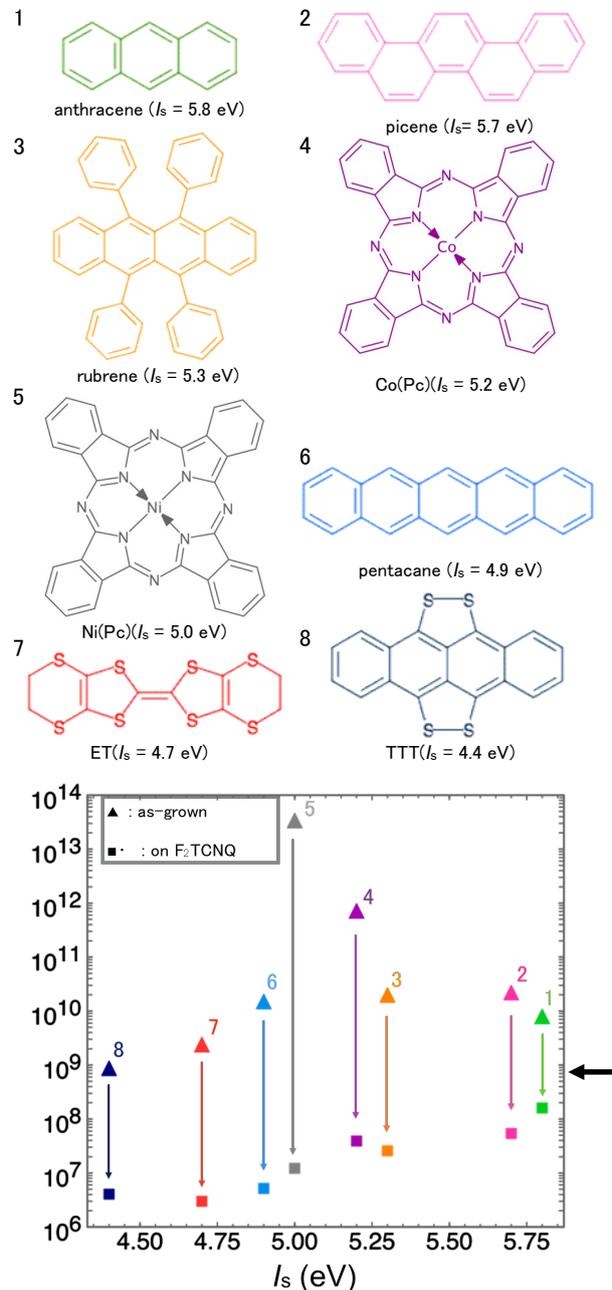


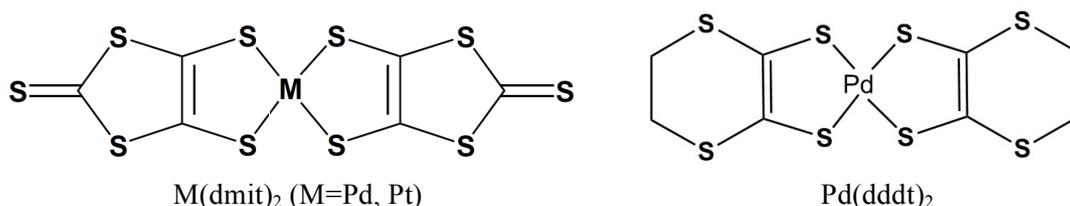
図2 本研究で F_2TCNQ 結晶表面と接触させたドナー分子（上）とその界面の面抵抗の温度依存性（下）矢印は、as-grown の F_2TCNQ の面抵抗を示す。

1C09

金属錯体系分子性導体における電子物性の多様性とその制御 (理研) 加藤 礼三

Electronic Properties of Molecular Conductors Based on Metal Complexes: Diversity and Control (RIKEN) Reizo Kato

従来の分子性導体は、構成分子のフロンティア分子軌道 (HOMO、LUMO) のどちらか一方のみが伝導バンドの形成に関与するという単純な電子構造が特徴であった。しかし、近年、同一分子の HOMO と LUMO の各々に由来するエネルギーバンドが、共にフェルミ準位近傍に位置する「多バンド系分子性導体」が多く知られるようになり、我々はその興味ある物性に注目している。特に、金属ジチオレン錯体は、HOMO と LUMO のエネルギー準位差が小さく種々の多バンド系分子性導体を構築することが可能で、この特異な電子構造に連携して多様な電子物性 (量子スピン液体、電荷分離、Valence bond 秩序、ディラックコーン形成等) が現れる。これらの電子物性を支配する要因 (フラストレーション、電子相関、二量化、スピン軌道相互作用等) の解析とそれらを現実の系で如何に化学的・物理的に制御するかについて議論する。



アニオンラジカル塩 $X[M(dmit)_2]_2$ ($M=Pd, Pt$; X は閉殻のモノカチオン) では、 $M(dmit)_2$ 分子が強く二量化しているため、二量体内で HOMO-LUMO 準位交叉 (単量体 HOMO の反結合性対と単量体 LUMO の結合性対とで準位が逆転する) が起こり、HOMO バンドが伝導バンドとなっている。この系は伝導バンドが半分だけ満たされ、強い電子相関によってモット (Mott) 電子系となっており、多様な電子状態を示す。その中でも、-1 価の二量体が低温で中性と -2 価の二量体とに分離する ($2[Dimer]^- \rightarrow [Dimer]^0 + [Dimer]^{2-}$) 電荷秩序転移 (磁性的には、常磁性から非磁性への転移) は、HOMO-LUMO 準位交叉に由来するユニークな現象である。二量体の電荷の違いは、二量化の度合いの違いに反映され (中性で強く、-2 価で弱くなる)、二量化による電子エネルギーの利得に違いが生じる (中性で大きく、-2 価で小さくなる)。HOMO-LUMO 準位交叉によって、中性二量体では電子が結合性の準位のみを占有することになり電子エネルギーの大きな利得が生じ、これが電荷秩序相の安定化に大きく寄与する。この電荷秩序相は、Pd 塩 ($M=Pd$) の場合、量子スピン液体相と競合している。量子スピン液体状態が生じる要因は、二量体が形成する三角格子におけるスピンフラストレーションであり、Pd 塩の場合は、対カチオン X の選択によってフラストレーションの度合い (三角格子の異方性) を精密に制御できる。ただ、 $M(dmit)_2$ 塩全般にわたり分子内および分子間の電荷秩序現象が観測され、電荷の揺らぎが量子スピン液体状態と関係している可能性がある。一方、Pd 塩と同形構造を持つ Pt 塩 ($M=Pt$) は、現在のところすべて電荷秩序転移を示す[1]。また、対カチオン X の選択によって (高温相における) 二量化の度合いを制御できる

点は、Pd 塩には見られない Pt 塩の特徴である。これらの点で、Pt 塩は、二量体構造を持つすべての $M(\text{dmit})_2$ 塩に内在する電荷秩序化の本質を明らかにする上で重要な系である。さらに、Pt 塩では、従来の分子性導体では無視されていたスピン軌道相互作用が電子構造に重要な影響を与える (図 1) [2]。

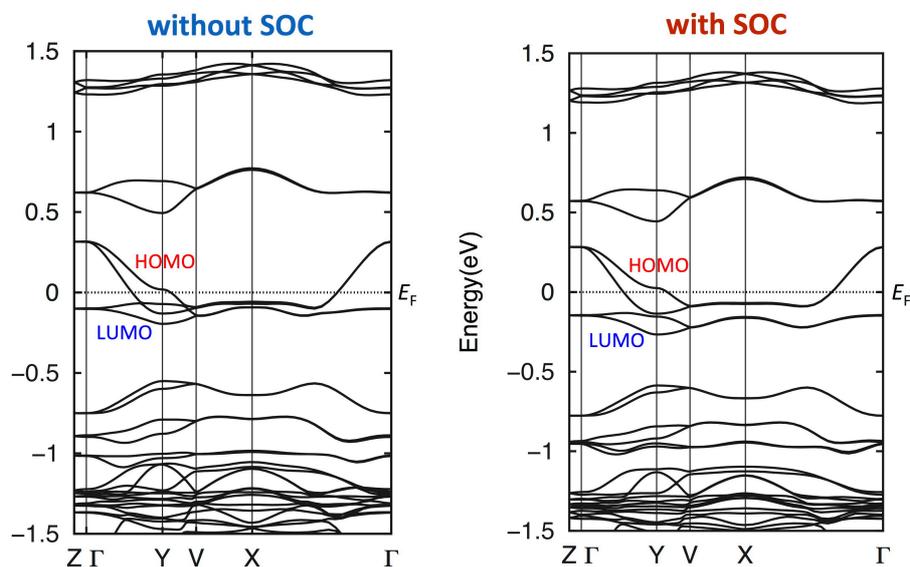


図 1 β' - $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ の第一原理 DFT バンド計算。スピン軌道相互作用 (SOC) を考慮していない (左) 考慮している (右)。

単一成分分子性導体は典型的な多バンド系であるが、いくつかの条件を満たせば、ディラック電子系を与える。単純なモデルとしては、上に凸の HOMO バンドと下に凸の LUMO バンドとが重なり、さらに波数空間で HOMO-LUMO (H-L) 相互作用がゼロになる曲線が存在すると、ディラック点が生じることが予想される。実際、単一成分分子性導体 $[\text{Pd}(\text{ddd})_2]_2$ は、加圧によって HOMO バンドと LUMO バンドの重なりを制御すると、各々異なる分子層 (ab 面) に由来する HOMO バンドと LUMO バンドとからディラックコーンを形成する (図 2)。その際、面内と面間を経由する間接的な H-L 相互作用がその形成に重要な役割を果たしている [3]。この間接的な H-L 相互作用は二次摂動として理解でき、この系の特徴の一つである。もう一つの重要な特徴は、ディラック点の位置が、分子層内方向の波数 k_a, k_b だけでなく、層間方向に対応する波数 k_c にも依存することである。その結果、ディラック点は 3 次元波数空間でループを描く。これは、二つの分子層の関与によってディラックコーンが形成されているという、これまでにない本系の特殊性に関連している。

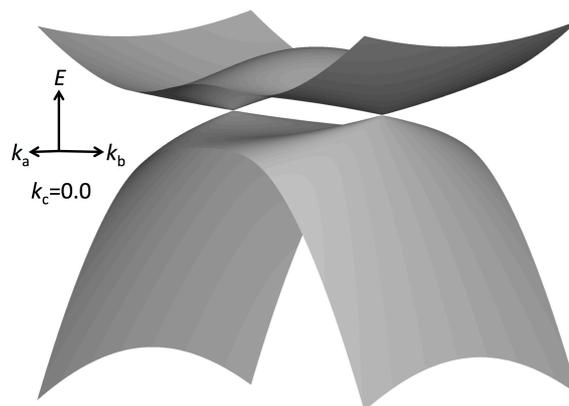


図 2 $[\text{Pd}(\text{ddd})_2]_2$ のディラックコーン (Tight-binding 計算による)

- [1] T. Ishikawa, et al., *Science*, **350**, 1501 (2015).
- [2] 圓谷, 獅子堂, 加藤, 宮崎, 日本物理学会第 71 回年次大会 (2016 年), 22aBE-11
- [3] 加藤, 鈴村, 日本物理学会第 71 回年次大会 (2016 年), 20pAS-11