

さまざまな中心金属を有する金属錯体を用いた 有機電界効果トランジスタ

東工大・物質理工学院

○北森俊貴, 劉東昊, 飯嶋広大, 森健彦

Ambipolar Organic Field-Effect Transistors based on various Metal Complexes

○Toshiki Kitamori, Dongho Yoo, Kodai Iijima, Takehiko Mori

Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Japan

【 Abstract 】 We have reported Ni, Co and Pt complexes of bis(o-diiminobenzosemiquinonate) exhibit ambipolar transistor characteristics when fabricated on tetratetracontane (TTC).^[1] In this study, we show the Pd complex and the substituted Ni complexes exhibit ambipolar transistor characteristics as well. The Pd complex shows higher performance ($\mu_h/\mu_e = 0.11/0.066 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) than the Ni complex ($\mu_h/\mu_e = 0.035/7.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$). While the unsubstituted Ni complex shows slightly hole-dominant ambipolar characteristics, the methyl complexes show more hole-dominant ambipolar characteristics. The difluoro complex shows balanced ambipolar characteristics and the tetrafluoro compound exhibits electron-dominant ambipolar characteristics. We can observe gradual shift from mainly hole transporting to mainly electron transporting properties with the systematical shift of the threshold voltages.

【序】 Fig. 1 に示した無置換の Ni 錯体は強いドナーであると同時にエネルギーギャップが小さい (HOMO/LUMO = -4.44/-3.50 eV) という純有機物では実現不可能な電子状態をもつが、通常はホール伝導を示し^[2]、Ca 電極を用いることによってアンバイポーラ特性が報告されている^[3]。一方、近年不活性なテトラテトラコンタン (TTC) 上に有機薄膜を形成することによって良好なアンバイポーラトランジスタが作製できることが報告されている^[4]。そこで本研究では Fig. 1 に示した Ni、Pd および Pt 錯体のトランジスタを TTC 上に作製した。また、メチルおよびフルオロ置換体の Ni 錯体を合成し、トランジスタ特性の連続的变化を調べた。

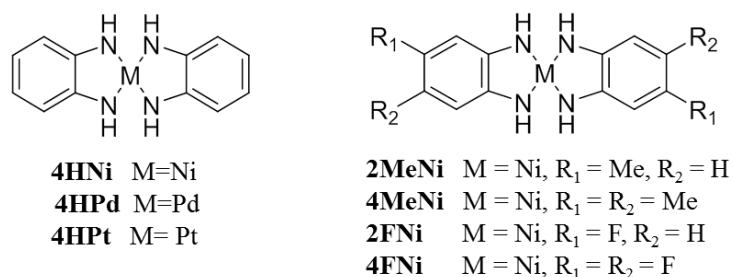


Fig. 1. Molecular structures of the metal complexes

【方法】 活性層となる金属錯体を合成し、昇華精製後、TTC を 20 nm 真空蒸着した Si/SiO₂ 基板上に活性層として真空蒸着した。電極 (W/L = 1000 μm/100 μm) として金を蒸着したトップコンタクト型の薄膜トランジスタを作製した。トランジスタ特性は真空中 (10⁻³ Pa) で評価し、薄膜の評価は XRD、AFM で行った。

【結果・考察】 Ni 錯体は CV 測定からエネルギーレベルを求め、その他の錯体は CV 測定と光学ギャップからエネルギーレベルを算出した (Table 1)。一般に HOMO が -5.6 eV 以上であればホール伝導が、LUMO が -3.2 eV 以下であれば電子伝導が観測されるといわれているが^[5]、これらの錯体はすべてアンバイポーラ特性を示した。

2MeNi のトランジスタ特性を Fig. 2 に示す。飽和領域で見積もった移動度の値を Table 1 にまとめた。Pd 錯体は Ni 錯体よりも高い性能を示した。無置換体 **4HNi** ではややホール優勢であるが、**2MeNi** では、さらにホール優勢となった。**4FNi** では、電子優勢のアンバイポーラ特性となった。**2FNi** では、ホールと電子がほぼバランスした。これに伴って移動度の相対的大きさばかりでなく、しきい電圧も大きくシフトする。このようにこの系ではエネルギーレベルとトランジスタの極性を非常に細かく制御できることが分かった。

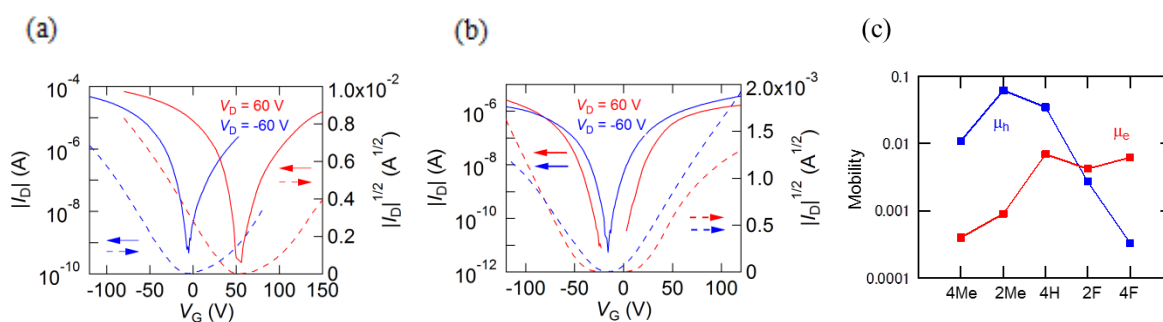


Fig. 2. (a) Transfer of **4HPd**, (b) transfer of **2FNi**, and (c) mobility shift of Ni complexes

Table 1. HOMO and LUMO levels as well as the hole and electron mobilities.

	μ_h (cm^2/Vs)	V_{th} (V)	I_{on}/I_{off}	μ_e (cm^2/Vs)	V_{th} (V)	I_{on}/I_{off}	HOMO (eV)	LUMO (eV)
4HNi	0.035	16	6.6×10^6	7.0×10^{-3}	88	3.1×10^7	-4.44	-3.50
4HPd	0.11	-14	1.0×10^5	6.6×10^{-2}	87	1.7×10^5	-4.45	-3.08
4HPt	0.020	30	4.7×10^5	7.8×10^{-3}	99	2.5×10^5	-4.51	-2.97
2MeNi	0.062	10	3.1×10^5	9.8×10^{-4}	109	4.8×10^7	-4.36	-2.94
4MeNi	0.011	-4.7	4.2×10^6	4.2×10^{-4}	95	8.5×10^4	-4.27	-2.87
2FNi	2.7×10^{-3}	-45	3.6×10^7	4.2×10^{-3}	17	3.6×10^7	-4.51	-3.07
4FNi	3.3×10^{-4}	-74	5.7×10^4	6.2×10^{-3}	-37	7.3×10^7	-4.51	-3.08

【参考文献】

- [1] 北森俊貴, 劉東昊, 飯嶋広大, 佐藤諒之介, 川本正, 森健彦, 第 11 回分子科学討論会, 3P026 (2017).
- [2] S. Noro *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10012 (2005).
- [3] S. Noro *et al.*, *Adv. Mater.*, **20**, 3399 (2008).
- [4] O. Pitayatanakul *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 9311 (2014).
- [5] M. L. Tang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 5264 (2009).

キノイド構造を有するベンゾジピロリドン誘導体の物性と電界効果トランジスタ特性

¹東工大・物質理工

○小原章宏¹, 長谷川司¹, 芦沢実¹, 松本英俊¹

Physical properties and field-effect-transistor performances of benzodipyrrolidone derivatives containing quinoidal structure

○Akihiro Kohara¹, Tsukasa Hasegawa¹, Minoru Ashizawa¹, Hidetoshi Matsumoto¹
¹ School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Japan

【Abstract】 In order to realize air-stable n-type organic semiconductors, low-lying LUMO level is required. We focused on Benzodipyrrolidone derivative (BDP) containing *p*-quinodimethane structure that is useful electron-accepting part. In addition, we also focused on Dipyrrolopyrazinedione derivative (PzDP), in which carbon atoms of *p*-quinodimethane unit are replaced with more electronegative nitrogen atoms, leading to further reducing the LUMO level. In this work, we examined the influence of nitrogen replacement in the *p*-quinodimethane structure from perspective of molecular structures, electronic properties, and field-effect-transistor performances of BDP and PzDP.

【序】有機半導体は有機電界効果トランジスタ(OFET)の活性層に用いられており、ホール輸送性の *p* 型半導体に比べて、大気下で安定に駆動する電子輸送性の *n* 型半導体の報告は少なく、新規な *n* 型骨格の開発が求められている。大気下で安定に駆動するためには、大気中の酸素や水による電子のトラップを防ぐために LUMO 準位を下げ、効率的な電子輸送パスを形成する分子設計が必要である。キノイド構造からなるキノジメタン骨格は高い電子受容性を示す平面骨格であり、LUMO 準位を下げ、分子の平面性を向上させる。さらに、大気下で安定に駆動する LUMO 準位 (-4.0 eV 以下) を実現するために、キノジメタン骨格中の炭素原子をより電気陰性度の高い窒素原子で置換したジピロロピラジンジオン骨格に着目した。本研究では、ベンゾジピロリドン誘導体(BDP)およびジピロロピラジンジオン誘導体(PzDP)(Fig. 1)を合成し、電子物性、キャリア輸送特性に及ぼす窒素原子導入の効果を調べた。

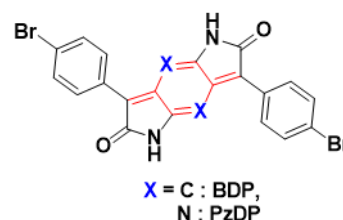


Fig. 1. Molecular Structure.

【実験】 BDP および PzDP は既報[1][2]に従って合成した。DMF を溶媒とする溶液法から PzDP の単結晶を作製し、単結晶 X 線構造解析を行った。また DFT 計算(B3LYP/6-31G(d, p))により分子の最適化構造と電子構造を見積もった。さらに溶媒に DMF を用いた、サイクリックボルタンメトリー(CV)法により酸化還元特性を、紫外可視吸収(UV-vis)スペクトル測定により光学特性を調べた。キャリアの輸送特性は、TTC(tetratetracontane)を製膜した SiO₂/Si 基板上に BDP および PzDP を真空蒸着法で製膜し、金電極を蒸着することでボトムゲート/トップコンタクト型の OFET を作製して調べた。測定は真空下および大気下で行い、さらに大気下で2か月間保存した輸送特性の変化を調べた。また薄膜の面外方向の XRD 測定, GIWAXS 測定, AFM 測定を行い、薄膜構造および薄膜のモルフォロジーを調べた。

【結果・考察】 DFT 計算により, BDP においては中央のベンゾジピロリドン骨格とフェニル基との二面角は 35° であるのに対して, PzDP においては, 中央のジピロロピラジンジオン骨格とフェニル基は共平面構造をとることが示された. さらに BDP に比べて, PzDP では窒素原子の導入により LUMO 準位が下がることが示唆された. CV 測定の結果から, PzDP は大気下で安定に駆動する目安程度の LUMO 準位 -4.01 eV を持つこと, また PzDP は BDP に比べて狭いエネルギーギャップを持つことが明らかになった (Table 1). これは電気陰性度の高い窒素原子導入の効果によるものと考えられ, これらの結果は DFT 計算の結果と一致する.

Table 1. Optical and electrochemical properties.

	λ_{\max} [nm]	λ_{onset} [nm]	$E_g^{\text{opt, onset}}$ [eV]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]	$E_g^{\text{CV, onset}}$ [eV]
BDP	460	496	2.38	-5.51	-3.76	1.75
PzDP	483	561	2.21	-5.39	-4.01	1.38

DMF 溶液から得た PzDP の単結晶の空間群は triclinic P(-1) であり, PzDP の半分子と DMF の 1 分子が結晶学的に独立である. したがってユニットセルは PzDP を 1 分子と DMF を 2 分子含む. BDP の単結晶構造と比較して [1], 中央のキノイド骨格の炭素原子を窒素原子に置き換えることで PzDP 分子は平面構造をとることが示された. また PzDP 分子は c 軸方向にスリップスタックを形成する. さらに, フェニル基上の Br 原子は分子間の Br \cdots Br 相互作用を介したネットワーク構造を構築する.

薄膜の面外方向の XRD 測定および GIWAXS 測定の結果から, PzDP は BDP よりも高い結晶性を有することが示された. これは PzDP 分子の高い平面性によるものと考えられる.

BDP, PzDP を用いた OFET はともに電子輸送性の n 型特性を示すことが明らかになった (Table 2). 真空下において, 閾値電圧 V_{th} は BDP では 40 V に対し, PzDP では 22 V と減少した. これは窒素原子を導入したことによって LUMO 準位が低下し, 金の仕事関数 (-5 eV 付近) と近くなったため, 電子注入が起こりやすくなったためだと考えられる. 大気下において, BDP は電子移動度が減少したのに対し, PzDP では同等な値を維持した. また, 大気下で 2 か月間保存した後のトランジスタ特性を比較すると, BDP と比べて PzDP は性能を維持し, 窒素原子の導入によって大気下で安定な電子輸送特性を示すことが明らかになった.

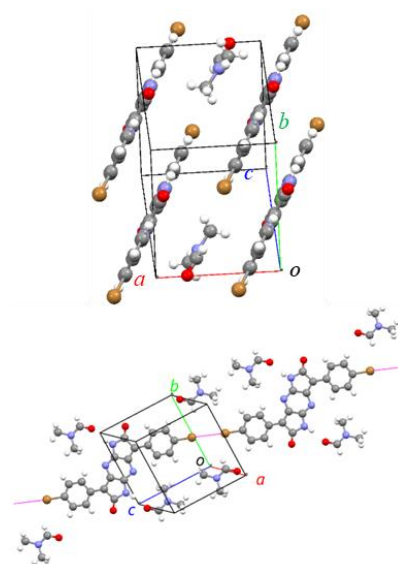


Fig. 2. Crystal structure of PzDP.

Table 2. OFET characteristics.

	in vacuo			in air			in air (2 months later)		
	μ_e [cm ² /Vs]	V_{th} [V]	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	μ_e [cm ² /Vs]	V_{th} [V]	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	μ_e [cm ² /Vs]	V_{th} [V]	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$
BDP	4.3×10^{-3}	40	10^4	1.3×10^{-3}	46	10^4	1.4×10^{-4}	77	10^1
PzDP	4.5×10^{-3}	22	10^4	4.3×10^{-3}	25	10^4	3.3×10^{-3}	45	10^3

【参考文献】

[1] Cui, W. *et al. Macromolecules* **44**, 7869 (2011).

[2] W. Hong *et al. Chem. Commun.* **49**, 484 (2013).

オリゴチオフェンとTCNQからなる交互積層型電荷移動錯体における キャリア極性

¹東工大物質理工学院
○佐藤諒之介¹, 川本正¹, 森健彦¹

Carrier charge polarity in mixed-stack charge-transfer crystals of oligothiophene with tetracyanoquinodimethane

○Ryonosuke Sato¹, Tadashi Kawamoto¹, Takehiko Mori¹

¹ Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Japan

【Abstract】 In order to realize organic ambipolar transistors, attention has been drawn to systems consisting of donor/acceptor components such as D-A polymers and mixed-stack charge-transfer complexes. However, many mixed-stack charge-transfer complexes show only n-type characteristics and it has not been made clear how the carrier charge polarity is determined. In this study, we report crystal structures and transistor characteristics of four F_n TCNQ ($n = 0, 2, \text{ and } 4$) complexes of oligothiophenes 3T and 4T. The single-crystal transistor of (3T)(TCNQ) shows only n-type characteristics, but (4T)(TCNQ) shows p-type dominant ambipolar characteristics. (4T)(F₂TCNQ) shows well-balanced ambipolar characteristics and (4T)(F₄TCNQ) shows normally-on n-type characteristics. The 4T HOMO has a simple stripe-like symmetry just like the TCNQ LUMO. It is considered that matching of orbital symmetry is the reason why 4T complexes easily show the ambipolar characteristics.

【序】 有機アンバイポーラ型トランジスタの実現に向けて、D-A ポリマーや交互積層型電荷移動錯体などドナー/アクセプターの 2 成分を組み合わせる方法が注目されている。しかし、多くの交互積層型電荷移動錯体は n 型特性のみを示し、そのキャリア極性がどのように決まるのかはいまだ明らかにされていない¹⁻⁴。本研究ではオリゴチオフェン 3T と 4T を F_n TCNQ ($n = 0, 2, 4$) と組み合わせた 4 種類の錯体について結晶構造とトランジスタ特性を報告し (Fig. 1)、交互積層型電荷移動錯体のキャリア特性について議論する。

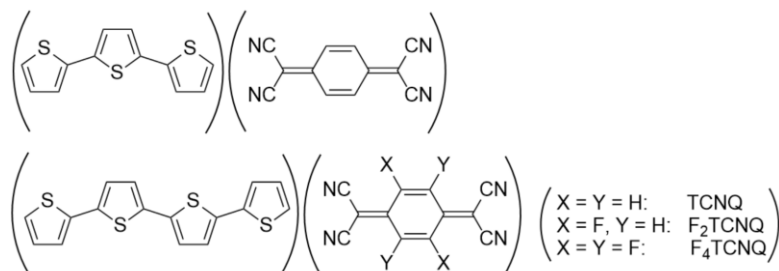


Fig. 1. (3T)(TCNQ) and (4T)(F_n TCNQ).

【実験】 (3T)(TCNQ)はアセトニトリル、(4T)(F_n TCNQ)は 1,1,2-トリクロロエタン中で、拡散法により室温暗所で2週間で結晶成長させた。ポリスチレンを 50 nm スピコートした Si/SiO₂ 基板上に錯体の単結晶を置き、ソース・ドレイン電極にカーボ

ペーストを塗布することで単結晶トランジスタを作製した。トランジスタ特性は真空中、室温暗室下で測定した。

【結果・考察】 (3T)(TCNQ)は空間群 $P2_1/n$ の結晶構造が報告されているが⁵、我々は同じ格子定数で C 底心を持つ結晶構造を発見した。(4T)(F₂TCNQ)と(4T)(F₄TCNQ)は既報の(4T)(TCNQ)の結晶構造と同様の交互スタック構造であった⁶。単結晶トランジスタは、(3T)(TCNQ)は n 型特性のみを示すが (Fig. 2a)、(4T)(TCNQ)は p 型優勢のアンバイポーラ型特性を示した (Fig. 2b, c)。また、(4T)(F₂TCNQ)はバランスの良いアンバイポーラ型特性を示し (Fig. 2d, e)、(4T)(F₄TCNQ)は normally on の n 型特性を示した (Fig. 2f)。4T の HOMO 軌道の形は TCNQ の LUMO 軌道の形と同様の縦縞形であるため (Fig. 3)、ドナーの HOMO とアクセプターの LUMO の間のトランスファーが大きい。このような軌道の対称性が、4T 錯体がアンバイポーラ型特性を示しやすい原因だと考えられる。

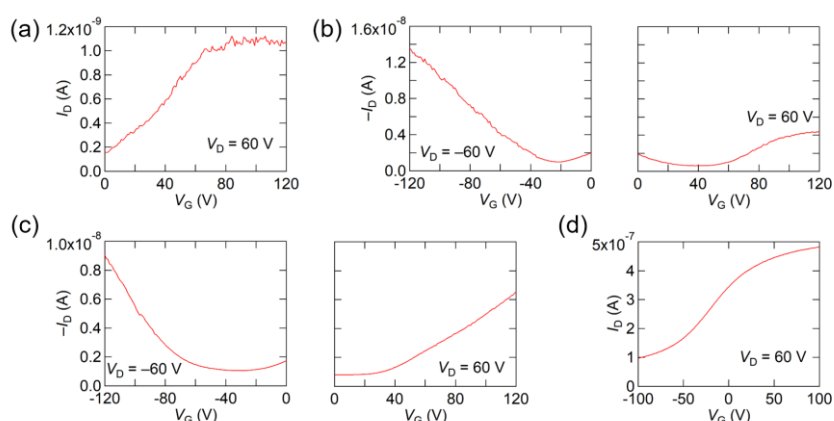


Fig. 2. Transfer characteristics of (a) (3T)(TCNQ), (b) (4T)(TCNQ), (c) (4T)(F₂TCNQ), and (d) (4T)(F₄TCNQ).

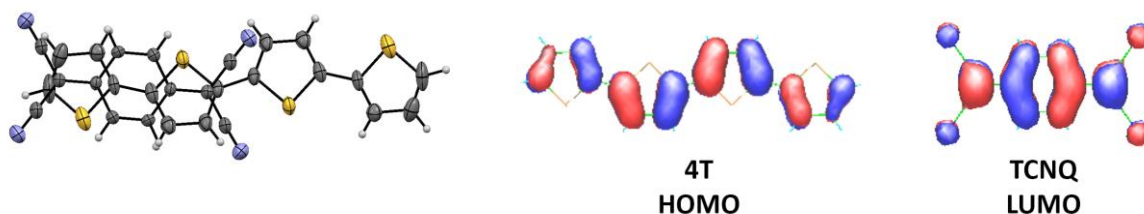


Fig. 3. Symmetry of the frontier orbitals.

【参考文献】

- [1] L. Zhu *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 2340 (2012).
- [2] L. Zhu *et al.* *J. Phys. Chem. C* **118**, 14150 (2014).
- [3] H. Geng *et al.* *Adv. Mater.* **27**, 1443 (2015).
- [4] C. Cheng *et al.* *J. Mater. Chem. C* **5**, 3247 (2017).
- [5] Q. Min-Xie *et al.* *Acta Physico-Chimica Sin.* **6**, 277 (1990).
- [6] Q. Min-Xie *et al.* *Chin. J. Struct. Chem.* **5**, 163 (1986).

弱い電荷移動錯体の蒸着膜における EDMR測定と光電流の低磁場効果

¹阪市大院理, ²阪市大院工

○萩彰吾¹, 加藤賢¹, 樋下万純¹, 仕幸英治², 手木芳男¹

Magnetoconductance Effect of Photocurrent and EDMR Measurement on Vacuum Vapor Deposition Films of Weak Charge-Transfer Complexes

○Shogo Hagi¹, Ken Kato¹, Masumi Hinoshita¹, Eiji Shikoh², Yoshio Teki¹

¹ Graduate School of Science, Osaka City University, Japan

² Graduate School of Engineering, Osaka City University, Japan

【Abstract】 Thin films of weak charge-transfer (CT) complexes (pyrene/dimethylpyromellitimide) were prepared on an interdigitated platinum electrode by vacuum vapor deposition. We reported magnetoconductance (MC) effects of photocurrent and analyzed by quantum-mechanical simulation assuming two types of collision mechanisms and mobile carriers. In this work, three issues are remained. One is that the behavior of MC effect under 3 mT is unknown. Second is that only second closest contact electron-hole pair is considered in the simulation. Third is that the weakly interacting electron-hole pair is assumed without the direct evidence. To solve these issues, we have observed MC effect with Helmholtz coil in the range of 0-10 mT. We have introduced a carrier hopping model among donors or acceptors in the MC effect simulation. We have also obtained the direct evidence of the weakly coupled electron-hole pair by using electrically detected magnetic resonance (EDMR) technique.

【序】 現在、半導体性の有機物は有機 EL や有機太陽電池などの材料として多岐に渡って研究が進められている。当研究室の以前の研究で弱い電荷移動錯体である Pyrene/DMPI (ピレン/ジメチルピロメリットジイミド、Fig.1) の光電流とその磁場効果の挙動およびその機構について報告した[1]。しかし、以前の

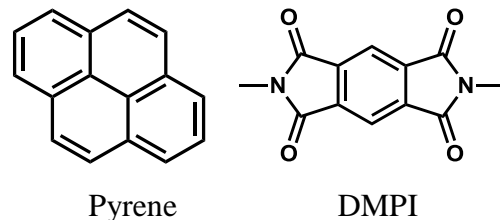


Fig.1. Molecular structure

の研究においては 3 mT 以下の低磁場でのデータの欠如や、磁場効果のシミュレーションにおいてドナー、アクセプターの 2 番目の隣接サイトのみを考慮しているといった問題点、さらに、磁場効果のシミュレーションで仮定した弱く相互作用した電子-正孔対の存在に対する実験に基づく証拠が欠如しているといった点が残されていた。

そこで本研究では、以前の研究におけるこれらの残された課題の解決のため、光電流の低磁場効果の測定や、光励起で生成した電子と正孔が結晶内をホッピング機構で移動して相互作用し、その後解離して光電流に寄与するキャリアホッピング機構を取り入れた詳細なシミュレーションを試みた。また、電気的検出磁気共鳴法 (EDMR) を用いて、弱く相互作用した電子-正孔対の実験的証拠を得る事を目的とした。

【方法 (実験・理論)】 Py/DMPI 試料は溶媒にアセトニトリルを用いて拡散法により CT 錯体の単結晶を作製、それを砕き真空蒸着によって白金楕形電極 (楕間隔 10 μm) に蒸着を行った。光電流測定は窒素雰囲気下、キセノンランプで白色光を楕形電極の裏から照射し、ヘルムホルツコイルを用いて磁場を 0-10 mT で可変して、電圧を印加

しながら電流値を測定することで行った。磁場効果の解析ではキャリアがサイト間を移動するモデル[2]を仮定し、Stochastic Liouville 方程式を用いた弱く相互作用した電子-正孔対が磁場に依存した系間交差を経てキャリアとして別れる過程 (DD ペアメカニズム) をシミュレーションした。EDMR 信号は電圧を印加しながら光照射し、マイクロ波を ON/OFF 変調して印加することでマイクロ波に応答する電流を Lock-in 検出して測定した。また、今後、ITO 基板を用いた縦型積層デバイスの光電流も同様に測定を行う予定である。

【結果・考察】 以前 200 mT の磁場を印加することで光電流が約 1.2% 増加することを見出したが、今回の 0-10 mT での光電流の測定結果を合わせることで図 2 に示したように 200 mT の磁場を印加することで増加した光電流は約 3.7% であることを見出した。詳細な DD ペアメカニズムを用いた光電流の磁場効果のシミュレーションは現在検討中であるため、当日に報告する予定である。図 3(a) に EDMR 測定の結果を示す。そのスペクトルの形状は Lorentz 型であったため、この EDMR 信号は結晶内を移動しているキャリアによるものである事がわかる。相互作用していない電子キャリアまたは正孔キャリアは、マイクロ波印加による ESR が起こっても電流の変化を引き起こさないと期待される。一方、図 3(b) に示したように弱く相互作用した電子-正孔対では、ESR が起こり、その後それらが解離して光電流に寄与するとき、電流の変化を引き起こすと期待でき、EDMR 信号を生じる。今回、EDMR 信号が観測されたことから、DD ペアメカニズムで用いた弱く相互作用した電子-正孔対の存在が実験的に証明できた。

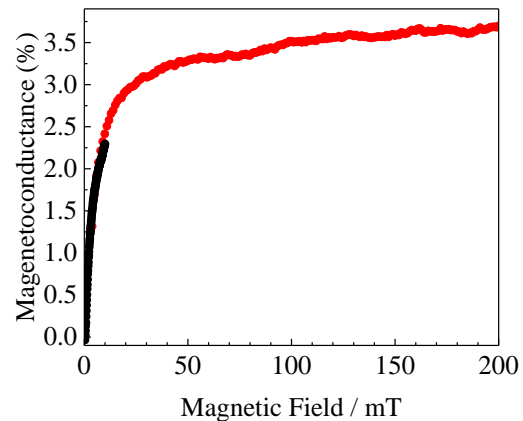


Fig. 2. Magnetoconductance effect of photocurrent on vacuum vapor deposition film of Py/DMPI. The black curve was observed with Helmholtz coil in the range of 0-10 mT, the red was observed with ESR magnet in the range of ~3-200 mT.

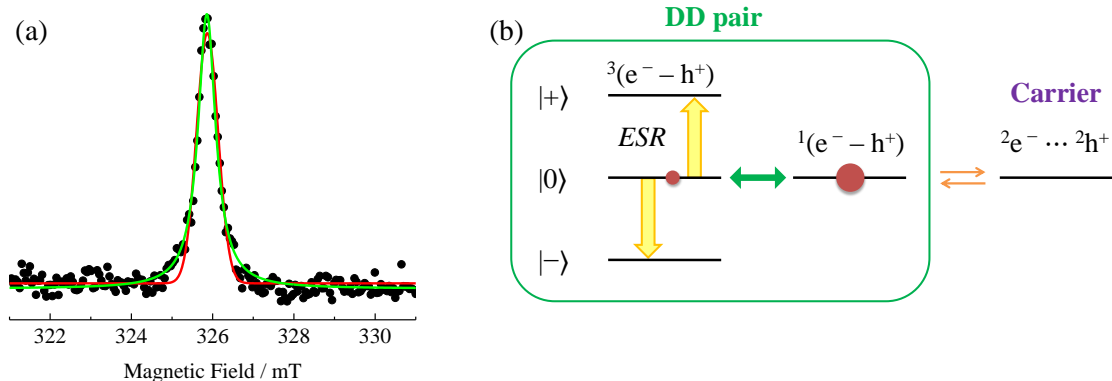


Fig. 3. (a) EDMR spectrum on vacuum vapor deposition film of Py/DMPI. The black curve was observed, the red was fitting curve with Gaussian function, and the green was fitting curve with Lorentzian function. (b) Mechanism of EDMR signal generation in weak interacting

【参考文献】

- [1] K. Kato, S. Hagi, M. Hinoshita, E. Shikoh and Y. Teki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, *19*, 18845-18853.
 [2] (a) M. Wakasa, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 25840. (b) S. Tero-Kubota, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 4722

ペリレンとDCNQI誘導体の電荷移動錯体を用いた アンバイポーラ型トランジスタ

東工大物質理工学院

○眞田怜, 劉東昊, 佐藤諒之介, 飯嶋広大, 川本正, 森健彦

Ambipolar transistors based on charge-transfer complexes of perylene and DCNQI derivatives

○Ryo Sanada, Dongho Yoo, Ryonosuke Sato, Kodai Iijima, Tadashi Kawamoto,
Takehiko Mori

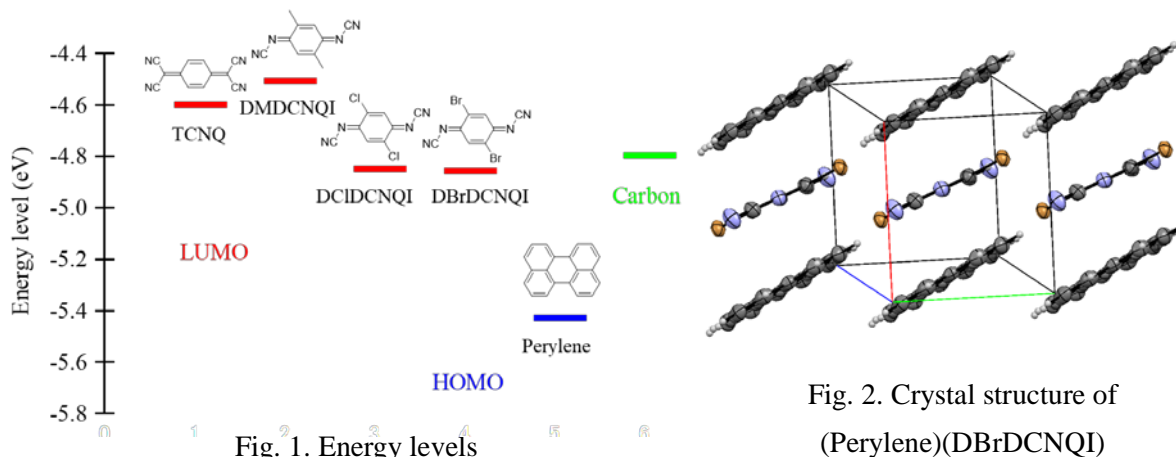
Tokyo Institute of Technology, Department of Materials Science and Engineering, Japan

【Abstract】 It has been known that organic charge-transfer complexes with a mixed-stack structure show transistor properties, and particularly most complexes containing 7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ) show air-stable n-channel transistor properties. However, we have found that the perylene complex exhibits ambipolar properties when TCNQ is replaced by 2,5-dimethyl-*N,N'*-dicyano-*p*-quinonediimine (DMDCNQI), though the acceptor ability is not largely different. In this study, we have investigated perylene complexes of such DCNQI derivatives as 2,5-dichloro-DCNQI (DCIDCNQI) and 2,5-dibromo-DCNQI (DBrDCNQI) with slightly stronger acceptor ability than TCNQ. Single crystals of (Perylene)(DMDCNQI), (Perylene)(DCIDCNQI), (Perylene)(DBrDCNQI) and (Perylene)(TCNQ) are prepared by mixing the saturated solutions and evaporating the solvent. All have mixed-stack structures. Among the single-crystal transistors, (Perylene)(DMDCNQI) and (Perylene)(DBrDCNQI) show ambipolar properties. Since DBrDCNQI with stronger acceptor ability than TCNQ exhibits ambipolar transistor characteristics, not the acceptor ability but the DCNQI structure is considered to be important to realize the ambipolar properties.

【序】 交互積層型の電荷移動錯体は、大気中でも n 型特性やアンバイポーラ特性を示すことから注目を集めている [1-3]。電荷移動錯体のトランジスタの極性はドナーの HOMO レベルおよびアクセプターの LUMO レベルとソース・ドレイン電極の仕事関数の関係によって決まると考えられてきた[4]。しかしながら、TCNQ の交互積層型電荷移動錯体は一部を除いて n 型特性のみを示す。perylene と TCNQ の錯体も n 型特性を示すことが報告されているが[5]、我々は DBPP や DTBDT ばかりでなく[6,7]、perylene の DMDCNQI 錯体もアンバイポーラ型特性を示すことを見出した[8]。TCNQ と DMDCNQI はアクセプター性に大きな違いはないため、DMDCNQI 錯体はアンバイポーラ型特性を示す可能性が大きいと考えられる。そこで本研究では、TCNQ よりアクセプター性が少し強い DCIDCNQI や DBrDCNQI との電荷移動錯体を作製し、そのトランジスタ特性について検討した。

【方法 (実験・理論)】 溶媒にクロロベンゼンを用い、溶媒蒸発法によって新規物質である (Perylene)(DCIDCNQI)、(Perylene)(DBrDCNQI)の単結晶を作製した。ゲート電極とゲート絶縁層に polystyrene 処理した Si/SiO₂ ウェハを用い、ソース・ドレイン電極にカーボンを使用した単結晶トランジスタを作製した。

【結果・考察】 Cyclic Voltammetry 法を用いて見積もったペリレンの HOMO レベル、TCNQ、DMDCNQI、DCIDCNQI、DBrDCNQI の LUMO レベルを Fig. 1 に示す。ペリレンは非常に弱いドナーであり、DMDCNQI は TCNQ よりも若干弱いアクセプターであるが、DCIDCNQI と DBrDCNQI は TCNQ よりも強いアクセプターである。3 つの DCNQI 錯体の X 線単結晶構造解析を行ったところ、ほぼ同型の交互積層型電荷移動錯体であった (Fig. 2)。



これらの錯体の単結晶トランジスタの特性を Table 1 にまとめた。(Perylene)(TCNQ) が n 型特性のみを示すのに対して (Fig. 3(a))、(Perylene)(DMDCNQI) と (Perylene)(DBrDCNQI) はホール優勢のアンバイポーラ型トランジスタ特性を示した (Fig. 3(b))。

TCNQ よりもアクセプター性が強い DBrDCNQI 錯体がアンバイポーラ型トランジスタ特性を発現することから、アンバイポーラ型特性の発現にはアクセプター性ではなく、MO の対称性が低下した DCNQI 骨格が重要であると考えられる。

Table 1. Single-crystal transistor properties

	μ_{ave} [μ_{max}] (cm^2/Vs)	V_{th} (V)	On/off ratio
(Perylene)(TCNQ)	μ_{e} 2.2×10^{-3} [5.9×10^{-3}]	19	3×10^1
(Perylene)(DMDCNQI)	μ_{e} 9.8×10^{-4} [2.1×10^{-3}]	16	2×10^2
	μ_{h} 1.1×10^{-2} [3.8×10^{-2}]	-55	7×10^3
(Perylene)(DCIDCNQI)	μ_{e} 2.9×10^{-3} [1.1×10^{-2}]	-16	2×10^1
(Perylene)(DBrDCNQI)	μ_{e} 8.6×10^{-3} [2.3×10^{-2}]	-8	4×10^1
	μ_{h} 3.1×10^{-2} [6.2×10^{-2}]	-20	8×10^1

【参考文献】

- [1] Y. Takahashi *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **86**, 63504 (2005).
- [2] S. Yokokura *et al.* *Chem. Mater.* **27**, 4441 (2015).
- [3] T. Higashino *et al.* *J. Mater. Chem. C* **4**, 5981 (2016).
- [4] Y. Takahashi *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **88**, 73504 (2006).
- [5] D. Vermeulen *et al.* *J. Phys. Chem. C* **118**, 24688 (2014).
- [6] C. Fujisue *et al.* *RSC Adv.* **6**, 53345 (2016).
- [7] K. Iijima *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **10**, 10262 (2018).
- [8] 眞田他 分子科学討論会. 仙台 3P039 (2017).

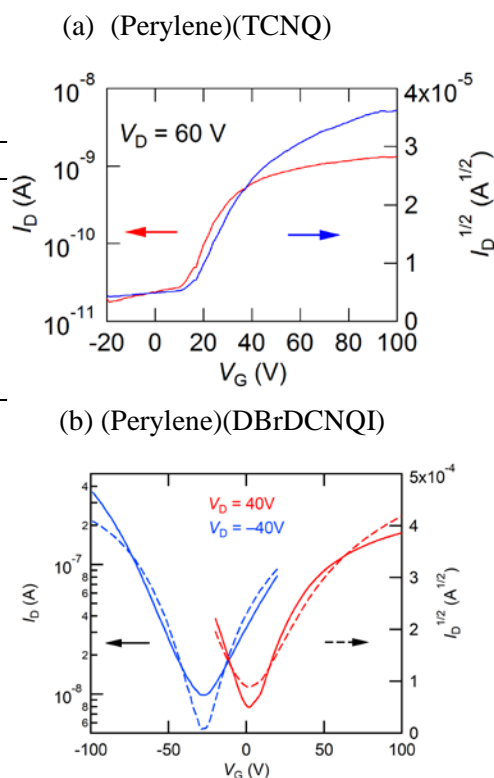


Fig. 3. FET characteristics

外場応答性分子結晶の開発

九大先導研

○佐藤治

Functional Molecular Crystals with Switchable Physical Properties

○Osamu Sato

Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, Japan

【Abstract】

The design and synthesis of novel molecular compounds with physical properties that can be controlled via external stimuli have attracted considerable attention. We have reported several dynamic molecular crystals with switchable physical properties. Moreover, we have recently succeeded in synthesizing several functional compounds of which the magnetization and polarization can be switched via charge transfer processes. A typical example is the CrCo heterometallic dinuclear complex $[(Cr(SS-cth))(Co(RR-cth))(\mu-dhbq)](PF_6)_3$ (cth = 5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, dhbq = deprotonated 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone). The CrCo complex exhibits thermally-induced charge transfer between the metal and ligands, following this reaction: $Co^{III-LS}-dhbq^{3-}-Cr^{III} \rightleftharpoons Co^{II-HS}-dhbq^{2-}-Cr^{III}$ (LS = low spin, HS = high spin), which involves changes in the molecule's dipole moment. Since the CrCo complexes are designed to be oriented in the same direction within the crystal via chiral ligands, intramolecular charge transfer causes the polarization to switch at the crystal level. This polarization switching could also be induced by incident photons. Changes in polarization are normally mediated by ion displacement, whereas the polarization switching in the CrCo complex is realized via charge transfer.

【序】

生体系で見られるような、外場に応答し機能が可逆にスイッチする動的な分子集合システムを開発することは物質科学における現在の重要な研究課題の一つである。我々は、電子移動、スピン転移、プロトン移動、分子構造・配向変化を利用した様々な外場応答性分子機能材料を開発している(Fig. 1)[1-2]。本講演では温度、及び光誘起電子移動に基づく分極制御を中心に、我々の研究室の最近の研究成果について紹介する[3]。

【方法】

電子移動による分極制御を達成するために、原子価異性錯体に着目した。原子価異性錯体は温度変化により金属配位子間電子移動を示すことが知られている。我々は、温度変化、及び光照射により分子レベルで分極がスイッチする複核[CoCo]錯体を報告している。今回は、結晶レベルでの分極スイッチを実現するために、複核[CrCo]錯体

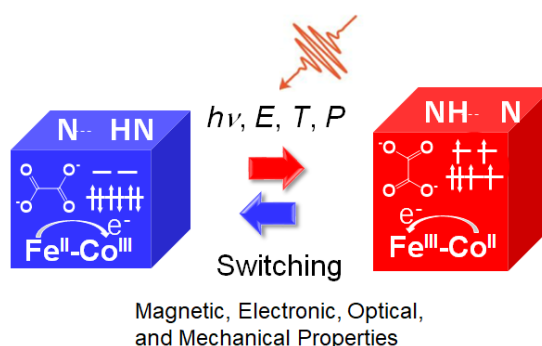


Fig. 1. Functional molecular crystals with switchable physical properties

$[(Cr(SS-cth))(Co(RR-cth))(\mu-dhbq)](PF_6)_3$ (cth = 5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, dhbq = deprotonated 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone)の合成とその配向制御を試みた。 $[CoCo]$ 錯体では配位子から金属への電子移動が二つの Co サイトのいずれにも可能であるのに対し、 $[CrCo]$ 錯体ではエネルギーレベルの高い Cr 側に電子が移動できないため、電子移動方向が一方向に規定される。従って、 $[CrCo]$ 錯体の配向を結晶中で同じ向きに揃えることにより、分極を結晶レベルでスイッチすることができる。 $[CrCo]$ 錯体の選択的合成は、キラル配位子を導入することにより実現した。

【結果・考察】

単結晶 X 線構造解析により、 $[CrCo]$ 錯体が結晶中で同じ向きに配向していることが分かった。また、磁気特性の測定により、約 350K で分子内電子移動を伴う相転移を示すことが分かった(Fig. 2)。分子内電子移動は下記のように表せる(Fig. 3)。

$Co(III-LS)-dhbq^3-Cr(III) \rightleftharpoons Co(II-HS)-dhbq^2-Cr(III)$ (LS = low spin, HS = high spin)
また、量子化学計算 (共同研究) により、電子移動前後の $[CrCo]$ 錯体の双極子モーメントはそれぞれ約 0 デバイ、9 デバイと見積もることができた。これらのことは $[CrCo]$ 錯体が温度変化により結晶レベルで極性-非極性変換を起こすことを示している。また、室温における時間分解分光法 (共同研究) により、結晶の分極を光で超高速に制御できることが分かった。

分極スイッチはこれまで強誘電材料を用いて実現されてきた。強誘電体では一般にイオンが変位することによって分極が変化する。一方、本研究で開発した物質は分子内の電子移動が分極生成の源であり、光による高速な分極制御が可能である。

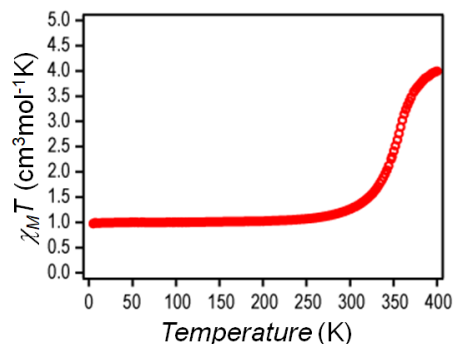


Fig. 2. Magnetic property of a $[CrCo]$ complex

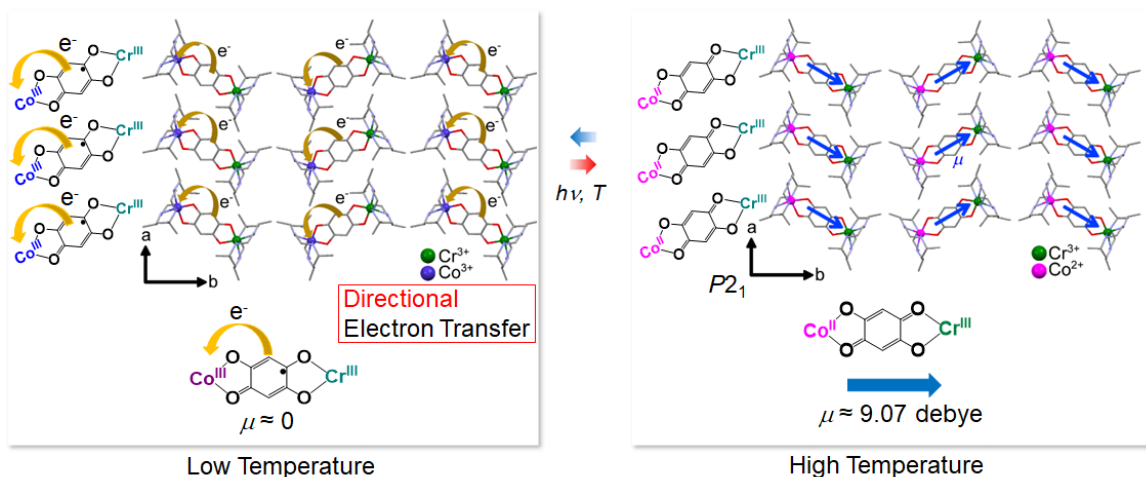


Fig. 3. Polarization switching via thermal- and photo-induced charge transfer

【参考文献】

- [1] Y.-S. Meng, O. Sato, and T. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed. in press*.
- [2] O. Sato, *Nature Chem.* **8**, 644-656 (2016).
- [3] S. Kanegawa, Y. Shiota, S. Kang, K. Takahashi, H. Okajima, A. Sakamoto, T. Iwata, H. Kandori, K. Yoshizawa, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 14170-14173 (2016).

(4,4'-bipyridinium)(dibenzo[24]crown-8)[Ni(dmit)₂]結晶の構造と物性

¹北大院環境科学, ²北大電子研, ³北大院地球環境科学
○白川祐基¹, 李思敏¹, 高橋仁徳^{1,2}, 野呂真一郎^{1,3}, 中村貴義^{1,2}

**Crystal Structure and Physical Properties of
(4,4'-bipyridinium)(dibenzo[24]crown-8)[Ni(dmit)₂]**

○Yuki Shirakawa¹, Simin Li¹, Kiyonori Takahashi^{1,2}, Shin-ichiro Noro^{1,3}, Takayoshi Nakamura^{1,2}

¹ Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, Japan

² Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, Japan

³ Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Proton dynamics and molecular motion within the crystal have been attracting much attention because of the potential for applying ferroelectric materials. In this study, we synthesized (4,4'-bipyridinium⁺)(dibenzo[24]crown-8)[Ni(dmit)₂]⁻ (**1**), in which dibenzo[24]crown-8 included bipyridinium cation forming one-dimensional hydrogen bonding chain. The DSC measurement revealed the first order transition at around 235 K. The crystal **1** showed semiconducting behavior from room temperature down to phase transition temperature. Below 235 K, **1** become insulating. The magnetic spins of [Ni(dmit)₂]⁻ exhibit ferromagnetic interaction at low temperature with Weiss temperature of +0.57 K. The crystal **1** showed an anomaly at around 160 K in temperature dependence of dielectric response, suggesting the proton transfer.

【序】 固相内におけるプロトン移動と分子運動は共に、強誘電性を初めとしたさまざまな分子物性の発現を担う。例えば、(HDABCO)₂(TCNQ)₃ 結晶においては一次元水素結合鎖におけるプロトン移動によって分極反転が起こり、強誘電性が発現する¹。また、(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)₂]結晶においては、カチオン分子の flip-flop 運動に伴う双極子モーメントの反転によって強誘電転移が発現する²。

本研究ではプロトン受容部位を 2 つ有する 4,4'-bipyridinium (bpy⁺)と、大きな環サイズを持ち、複素環カチオンを完全に包接することが可能である dibenzo[24]crown-8 (DB[24]crown-8)を用いることで隣接する分子間でのプロトン移動が可能な超分子カチオンを開殻分子である [Ni(dmit)₂]⁻に導入した。得られた結晶(bpy⁺)(DB[24]crown-8)[Ni(dmit)₂]⁻ (**1**)について構造と物性の相関を評価した。

【結果と考察】 298 K における **1** の結晶構造を Fig. 1 に示す。晶系は monoclinic、空間群は C2/c であり、結晶内には独立な bpy⁺、DB[24]crown-8、[Ni(dmit)₂]⁻がそれぞれ 0.5 分子ずつ存在していた。bpy⁺と DB[24]crown-8 は *b* 軸方向に交互に積層し、

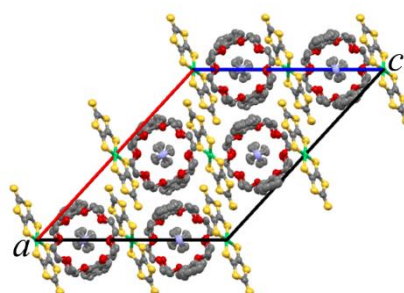


Fig. 1. Crystal structure of crystal **1** at 298 K.

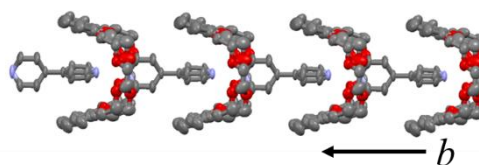


Fig. 2 Supramolecular structure of crystal **1** at 298 K.

一次元のカラムを形成していた。 bpy^+ とDB[24]crown-8はそれぞれ2つのサイト間でのディスオーダーが見られた。 bpy^+ の片方のピリジン環はクラウンエーテルのベンゼン環と π - π 相互作用していることから、 bpy^+ とDB[24]crown-8は、対を形成してディスオーダーしていると考えられる。もう一方のピリジン環はカラム内に包接されたピリジン環と直交していた (Fig. 2)。隣り合う bpy^+ における水素結合距離は2.644 Åであり、 bpy^+ は強い一次元水素結合鎖を形成していることが明らかとなった。

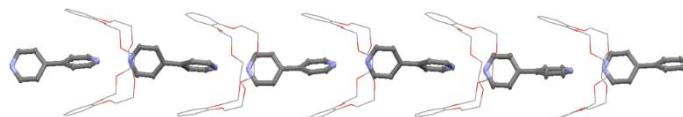


Fig. 4. Supramolecular structure of crystal **1** at 93 K.

DSC 測定において 235 K

付近に熱異常が観測され、結晶は 1 次相転移を示すことが明らかとなった (Fig. 3)。93 K における **1** の構造は、298 K と比較して大きく異なっていた。晶系は triclinic、空間群は $P-1$ であり、対称性の低下が見られた。結晶学的に独立な bpy^+ 、DB[24]crown-8、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ はそれぞれ 5 分子ずつ存在していた。Fig. 4 に 93 K における **1** の超分子カチオン構造を示す。298 K で直交していた bpy^+ のピリジン環は、約 60 度ねじれた構造をとっていた。低温では bpy^+ にディスオーダーは観測されなかったことから、高温相では bpy^+ が分子運動していることが示唆される。

二端子法による直流伝導度測定を行ったところ、**1** は室温から半導体的な挙動を示し、活性化エネルギーは 0.21 eV であった。235 K 以下では測定値に大きなばらつきが生じ、この温度以下では絶縁化していることが示唆された。DSC における熱異常は主に bpy^+ のコンフォメーション変化に起因していると考えられ、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の配列に大きな変化は見られなかったが、相転移に伴う $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の配列のわずかな変化が、伝導度に大きな変化を及ぼしているものと考えられる。**1** の磁化率を測定したところ、低温で弱い強磁性的な相互作用が見られ、Weiss 温度は +0.57 K であった。**1** の誘電率の周波数温度依存性の結果を Fig. 5 に示す。 ϵ_2 が 235 K 付近から急激に増大していた。これは高温で半導体的挙動を示した直流伝導度の測定結果と一致した。一方で ϵ_1 においては 160 K 付近に誘電異常が観測され、プロトン移動の可能性が示唆された。

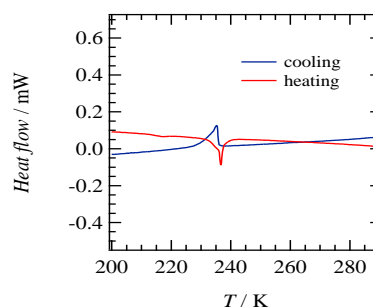


Fig. 3 DSC for crystal **1**.

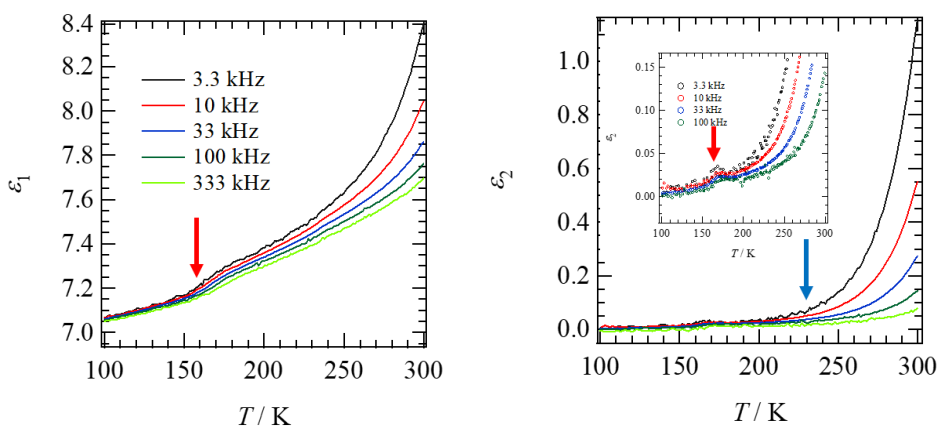


Fig. 5. Dielectric response of crystal **1**.

【参考文献】

- [1] T. Akutagawa *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 291-294 (2004).
- [2] T. Akutagawa *et al.* *Nature Mater.* **8**, 342-347 (2009).

MISIM型光電変換セルの光誘起分極電流

¹名大VBL, ²名大院理

○横倉聖也¹, 富松明宏², 松下未知雄, 阿波賀邦夫²

Photo-induced Polarization Current in MISIM-type Photoelectric Conversion Cells

○Seiya Yokokura¹, Akihiro Tomimatsu², Michio M. Matsushita², Kunio Awaga²

¹ Venture Business Laboratory, Nagoya University, Japan

² Graduate School of Science, Nagoya University, Japan

【Abstract】 In previous researches, we have investigated photoelectric cells consisting of electrode (M)/insulator (I)/semiconductor (S)/electrode (M) (MISM structure). Transient photocurrent of the cell is amplified by the following spirals; photocarrier generation → carrier accumulation at the interfaces of I layer → polarization of I layer → enhancement of charge separation by the polarization. When the photoirradiation was stopped, reverse current flow the cell because of the discharge process of the accumulated carriers, therefore, the photocells can convert modulated light to AC current. In this research, we fabricated MISIM AC photoelectric conversion cell. The photocurrent transient of the cell is originated from the polarization current since the both sides of S layer are insulated by the two I layers. Therefore, contact resistance between S and M is eliminated in this cell and, the carriers vibrate between the electrodes as the light turn on/off. We will present the photoinduced polarization current of MISIM cells with varying the device structure and the work functions of their metal electrodes.

【序】 安価で環境負荷が少ない有機光電変換が注目を集めているが、その機構は無機デバイスのもので変わらず、安定性に劣る有機素子内を直流電流が一方向に流れるなど、有機系の特性を捉えたものではない。当研究室では、[金属 1(M)/絶縁分極層(I)/電荷分離層(S)/金属 2(M)]なる構造の光電セル(MISM セル)を用いた研究が進められてきた[1]。このセルでは、電極界面での電荷分離と薄膜内部の絶縁分極が組み合わせられ、光照射により、界面電荷分離→バルク電荷蓄積→バルク分極→界面電荷分離という正のスパイラルが光電流を巨大化するのが特徴である。この機構によりこのセルではパルス光を交流電流に変換可能であるため、情報通信への応用が期待される。特に低誘電率の固体誘電体を用いた MISM セルは高速応答を示すためこのような応用に適している。

本研究では応答速度の更なる高速化に向け、MISM セルにさらに I 層を追加した MISIM セルを作製した。このセルでは S 層の両側が I 層で覆われ絶縁されているため電流が流れないようにみえるが、変調光を照射したところ交流電流出力が確認された。よってこのセルでは分極

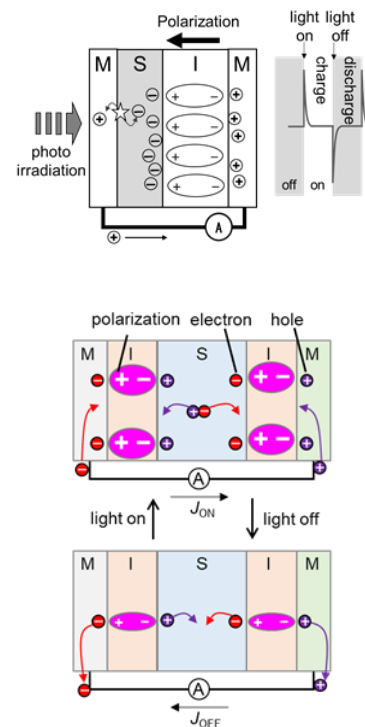


Fig. 1 Schematic figures of MISM and MISIM cell

電流によってのみ光応答が得られていると考えられる。デバイス構造や電極材料の異なる素子を作製しその光応答を比較することで、MISIM セルにおける光誘起分極電流の機構について調べた。

【実験】 本研究では、ITO ガラス基板上に I 層, S 層, I 層, 電極 M を積層させた MISIM セルを作製した。各 I 層に Parylene C, S 層に Zinc-Phthalocyanine (ZnPc) と Fullerene (C_{60}) の多層膜, 電極 M に Ag, Cu, Au を用いたセルを作製した。光過渡電流の極性を決める要因を調べるため, S 層の積層順が異なる ITO/I/ZnPc/ C_{60} /I/M (DA-type) と ITO/I/ C_{60} /ZnPc/I/M (AD-type) をそれぞれ作製した。光過渡電流測定の際には 639 nm のレーザー光を用いた。光照射の変調はファンクションジェネレーターで行い, アンプで増幅したシグナルをオシロスコープで計測した。光過渡電流はすべてバイアス無しで測定した。

【結果・考察】 Fig. 2(a)に電極 M に Ag を用いたセルに 10 kHz の変調光照射時の光過渡電流の測定結果を示す。DA-type セルでは光照射時 (on-state) に正の電流, 光遮断時 (off-state) に負の電流が観測され, 一方で, AD-type セルでは on-state 及び off-state で極性の反転が確認された。また, 一般的な太陽電池の動作原理と同様に考えると, 仕事関数が S 層の HOMO や LUMO に整合することが重要となるが, MISIM セルの場合, Ag, Cu, Au を用いたセルの電流強度の差は小さかった。以上のことから, MISIM の特性は電極の仕事関数にあまり依存せず, I 層の内側すなわち S 層の極性によってほぼ決まることが示唆された。

次に, on-state 及び off-state の光過渡電流の周波数依存性を検討した (Fig. 4(b), (c))。On-state では, 周波数が高くなるにつれ電流密度が減少するのに対し, off-state では電流密度の周波数依存はほとんど見られず, また, 相対的に緩和時間が遅いことがわかった。よってこのセルにおいて, 電荷分離の方が電荷再結合よりも早く進行することが示唆され, この緩和速度の差により, 高周波数では off-state における分極緩和が不十分となり, その結果 on-state での電流強度が減少したと考えている。

【参考文献】

[1] L. Hu, et al., *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 5122-5135

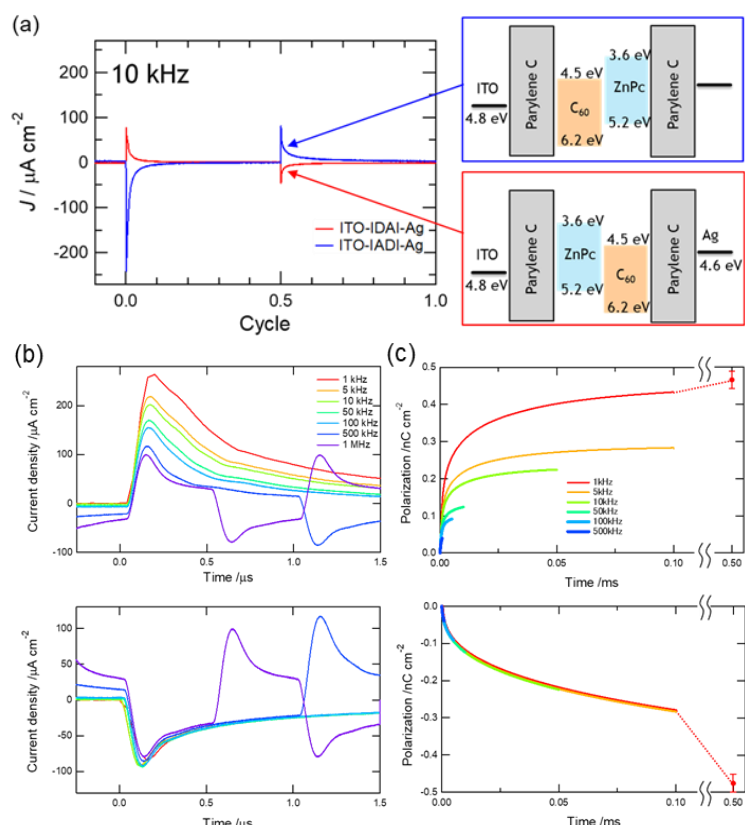


Fig. 2. (a) Photocurrent response for the DA- and AD-type MISIM photocells and their energy diagrams. (b) Frequency dependence of photocurrent response and (c) polarization for the on-state (top) and off-state (bottom), respectively.