

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。

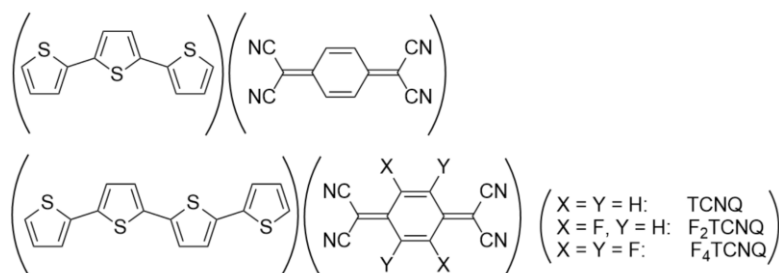


Fig. 1. (3T)(TCNQ) and (4T)(F_n TCNQ).

【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 スピンコートした 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。

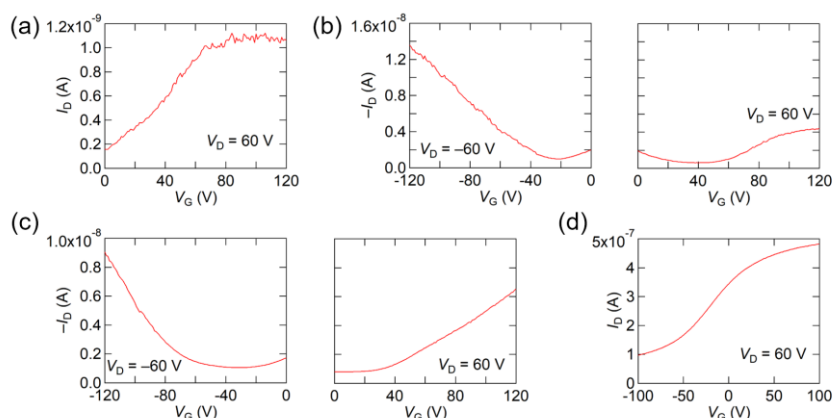


Fig. 2. Transfer characteristics of (a) (3T)(TCNQ), (b) (4T)(TCNQ), (c) (4T)(F₂TCNQ), and (d) (4T)(F₄TCNQ).

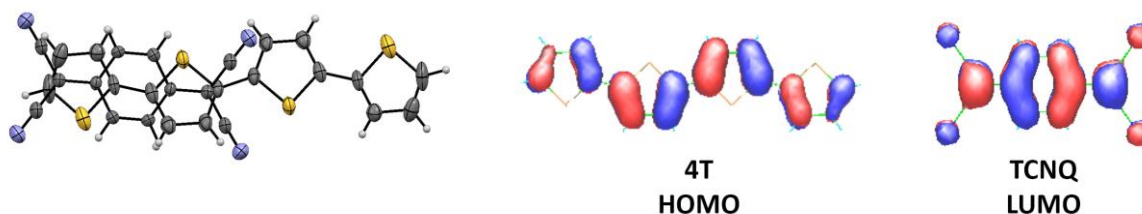


Fig. 3. Symmetry of the frontier orbitals.

【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).