

令和 5 年 6 月 27 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14693

研究課題名(和文) マイクロ波複素電気伝導度測定法を用いた時間分解磁気抵抗効果評価システムの開発

研究課題名(英文) time-resolved magnetoresistance using microwave complex conductivity measurement

研究代表者

筒井 祐介 (Tsutsui, Yusuke)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：50845592

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：磁気抵抗効果を示す候補材料として、化学ドーブされた共役高分子材料とCovalent Organic Framework (COF) の新規合成を試みた。

ドーブ密度を制御した共役高分子材料については、電磁波分光法を用いてその電子状態の観測を行った。高ドーブになるに従いポーラロン束縛エネルギーが小さくなり、電荷の段階的な非局在化が示唆された。COF材料において、骨格に組み込まれたピレン部位では中心骨格と芳香環の水素の立体反発が生じているが、アザピレンへの置換により緩和することができた。電気伝導特性についても電磁波分光法により高い光過渡電気伝導度を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

磁気抵抗効果は、外部磁場の印加に伴って電気抵抗が変化する現象であり、近年では、無機材料に限らず有機半導体材料においても磁気抵抗効果が観測されつつある。通常このような磁気抵抗効果は特に有機材料に関して低温でしか観測できなかったが、特殊な材料系では高温領域にまで明確な磁気抵抗効果が見られており、その電子状態について興味を持たれる。電気伝導性を有する高分子材料の評価によって、電気伝導機構に関して情報を得ることができた。磁気抵抗効果の観測により、さらなる機構解明に役立てることができる。

研究成果の概要(英文)：In order to observe magnetoresistance from organic semiconducting polymers, chemically doped polymers and covalent organic framework (COF) were newly designed.

We observed high electrical conductivity in doped polymers where the polaron binding energy decreased upon increase in the doping level. In the COF materials, integrated pyrene moiety in the skeleton was replaced with aza-pyrene to reduce steric hindrance, resulted in higher electrical conductivity.

研究分野：有機材料

キーワード：磁気抵抗効果 有機材料 COF

1. 研究開始当初の背景

磁気抵抗効果は、外部磁場の印加に伴って電気抵抗が変化する現象であり、その発見は1856年、William Thomson (Lord Kelvin) の鉄の磁気抵抗効果測定に遡る。その後の巨大・トンネル磁気抵抗効果の発見とそれに続く研究は、現代情報社会を支える基盤技術に発展し、現在ではスピントロニクス の登場により一層盛んに研究が進められている。近年では、このような無機材料に限らず、有機半導体材料においても磁気抵抗効果が観測されつつある。例えば近年、化学ドーパされた PBTTT と呼ばれる高分子材料において、外部磁場印加によって電気抵抗が減少する負の磁気抵抗効果が観測されており、Hikami-Larkin-Nagaoka らの弱局在モデル (HLN 理論) を示唆している。5 K 以下の極低温に限れば polyphenylene vinylene (PPV), polyaniline, polyacetylene などの高分子材料においても同様の事象が観測されているが、この材料系は 200 K 以上という高温領域にまで明確な磁気抵抗効果が見られるが、その電子状態について興味を持たれる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、有機材料の磁気抵抗効果の時間分解観測系を構築し、マイクロ波複素電気伝導度測定法を用いて材料の探索を行うことである。マイクロ波電気伝導度測定法は、従来の直流電気伝導度測定法とその測定原理が全く異なるため、正確性・汎用性・迅速性・高速時間分解性などの点で優位性を有しており、さまざまな半導体材料の電荷ダイナミクス評価に強力な手法として認知されてきた。

3. 研究の方法

磁気抵抗効果の時間分解観測系を構築しつつ、さまざまな状態に置かれた高分子鎖・ナノワイヤを流れる電荷キャリア輸送の評価や、Covalent Organic Framework (COF) などのコンポジット材料をターゲットとし、光学電気伝導度に対して Drude-Smith, Lorentz などのモデルを用いながら、電荷キャリアの輸送特性を評価する。

4. 研究成果

化学ドーパされた高分子材料中にはポーラロン、ダイマー、ポーラロンペア、バイポーラロンなど様々なキャリア種が存在すると考えられている。それぞれの高分子を孤立分子として扱って良い溶液中ではその挙動が一定の理解を得ているものの、固相・凝集状態ではその物理的性質が溶液中とは全く異なり、キャリア種の全容は未だ明らかとなっていない。

p 型半導体高分子として知られる PBTTT (Poly[2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene]) に対して、アクセプター分子として電子親和力の高い F4TCNQ (2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyano-quinodimethane) を用いた。PBTTT のスピノコート薄膜は 2.2 eV に電子遷移由来の吸収を有するが、F4TCNQ を含む直交溶媒に 1 時間浸漬を行うと 0.4, 1.5, 3.0 eV 付近に新たな吸収ピークを示した。0.4, 1.5 eV のブロードなピークは PBTTT 高分子中のポーラロン形成によるものであり、1.5 eV に重畳している 2 つのピークは F4TCNQ アニオンのピークであることから、PBTTT に対して化学ドーパが生じていることが判別できる。3.0 eV の吸収は中性状態で存在する F4TCNQ に対応する。この薄膜を熱処理すると、未ドーパの PBTTT の吸収スペクトルに近づく挙動が観測され、低分子である F4TCNQ が薄膜中から徐々に脱離し脱ドーパが進行したと考えられる (図 1)。

Kramers-Kronig の関係を用いて、複素誘電率を算出し、光学伝導度を見積もった。光学伝導度のゼロ周波数極限は DC 電気伝導度に概ね一致していたことから、測定結果の妥当性が確認できる。Drude のモデルでは、理論

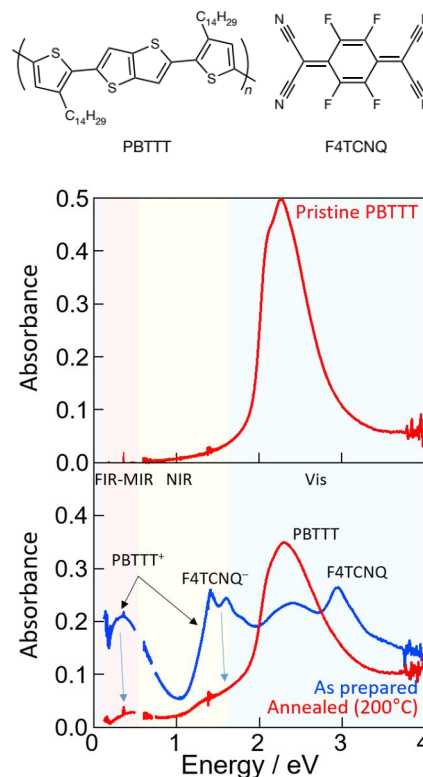


図 1: 上: 本実験に用いた高分子及びアクセプターの分子構造。中: ドープ前 PBTTT の広帯域吸収スペクトル、下: ドープ後の PBTTT/F4TCNQ 膜 (青) 及びアニール後の広帯域吸収スペクトル (赤)。

的にはある遮断周波数 以上において交流伝導度の実部が減少していく。この遮断周波数は緩和時間と反比例の関係にあるため、遮断周波数を実験的に求めることで緩和時間を実験的に評価することが可能である。磁気抵抗効果の見積りに関して、本実験系では時間分解に耐える信号強度が得られなかった。しかしながら、吸収バンドをモデル化し、化学ドーピングを行った高分子材料中における電荷のキャリアの局在度合いと、緩和時間の見積りに成功した。

化学ドーピング系において作製した高分子膜を利用し、マイクロ波を用いた磁気抵抗効果の測定を行った。X バンド空洞共振器に化学ドーピングされた高分子膜試料を挿入し、マイクロ波源から Circulator、アンプ、ショットキーダイオード検波器を用いて共振点における反射マイクロ波強度を測定した。外部磁場は空洞共振器の電場方向と平行にして実験を行っている。共振点付近において周波数変調をかけ、ロックインアンプにより計測を行ったところ、外部磁場印加に伴って図2のとおり明確な信号の差異が検出された。これは磁気抵抗効果に由来していると考えられるが、信号の正負より正の磁気抵抗効果が現れている。マイクロ波電場方向を外部磁場と直交させた場合この符号は反転し、既報の文献もあわせて考えると高分子膜内における伝導キャリアの弱局在性を示唆していると考えられる。本高分子薄膜が Drude 様の電気特性を有しているためにキャリアの十分な非局在化が得られており、同時にマイクロ波領域においても弱局在性が観測されたと考えられる。

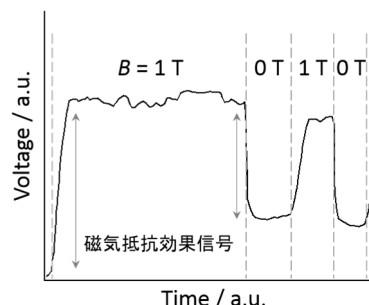


図 2: マイクロ波領域における静的な磁気抵抗効果の観測

また、並行して Covalent Organic Framework (COF) の新規合成を試みた。ピレンを主骨格として用いた COF において、そのピレン部位では中心骨格と芳香環の水素の立体反発によりねじれが発生しているが、アザピレンに置換することでこの立体障害が緩和されていることが分かった。構造の同定を行うため、X 線回折測定、原子間力顕微鏡や透過型電子顕微鏡などを用いて、その高い結晶性と周期性が確認できた。電気伝導特性について電磁波分光法および 2 端子法を用いて評価したところ、アザピレン体においては高い光過渡電気伝導度および静的電気伝導度を得ることができた (図 3)。さらにトリフルオロ酢酸 (TFA) を用いて COF の処理を行うことで、アザアセン部位のプロトン化を行うことができ、電気伝導度は $5 \times 10^{-5} \text{ Sm}^{-1}$ まで向上が確認できた。ヨウ素暴露処理においても同様に、光電気伝導度の向上が確認された。しかし、本系においては明確な磁気抵抗効果は観測されておらず、条件の改善が必要だと考えられる。

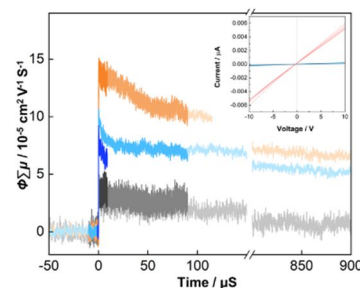


図 3: マイクロ波過渡光電気伝導度のキネティクス (赤:TFA 処理後、青:ヨウ素蒸気曝露後、黒:処理前)。Inset は電気伝導度測定結果を示す (赤:TFA 処理後、青:処理前)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Zhuowei Li、常行 恭弘、Samrat Ghosh、中里 巧、小田原 正浩、松田 若菜、信岡 正樹、Bin Chen、Rajendra Prasad Paitandi、筒井 祐介、田中 隆行、須田 理行、三宅 由寛、忍久保 洋、関 修平
2. 発表標題 2D共役共有結合有機骨格(COF)の自己組織化による1D電子伝導性ナノチューブへのin-situ変換
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yusuke Tsutsui Daisuke Sakamaki, Shu Seki
2. 発表標題 Simultaneous measurement of Charge Carrier Mobility and Spin State in Doped Polythiophene
3. 学会等名 Pacifichem2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 筒井 祐介
2. 発表標題 電磁波分光を用いた 化学ドーブ高分子材料の探索
3. 学会等名 物性科学領域横断研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 筒井 祐介
2. 発表標題 電磁波で測る高分子材料の電気特性
3. 学会等名 第2回励起機能化学セミナー (招待講演)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
インド	CSIR-Central Leather Research Institute		