

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月10日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655183

研究課題名（和文） 高ドーブド有機結晶材料の創製とポラリトン特性評価

研究課題名（英文） Fabrication of highly-doped organic crystalline materials and their polariton properties

研究代表者

小野寺 恒信 (ONODERA TSUNENOBU)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：10533466

研究成果の概要（和文）：本研究では、キャリア移動度の低下を抑えつつ有機材料にドーピングする手法を開発することで、ドーブド有機結晶のポラリトン特性を明らかにした。特に Cu-TCNQ 微結晶を対象として、還元共沈法を駆使し、ドーピング濃度を一定に保ちつつ結晶サイズを制御することに成功した。得られたドーブド微結晶にはバルク結晶には観測されない近赤外吸収ピークが出現し、多角的なアプローチからその発現機構を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We have successfully fabricated doped Cu-TCNQ nanocrystals, using the co-precipitation method involving a chemical reduction process, which took the composition ratio of Cu:TCNQ = 1.3:1 and contained both TCNQ anion and dianion. Interestingly, the doped nanocrystals exhibited a new strong absorption in near-infrared (NIR) region, clearly dependent on the content of the TCNQ dianion.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：ドーピング、高ドーブド有機材料、ポラリトン特性、微結晶、再沈法

1. 研究開始当初の背景

化学ドーピングでは、ドーピング濃度の上昇に伴って分子の集合構造（結晶構造など）を乱すことから、特に高ドーブド領域ではキャリア濃度と移動度に trade-off の関係が成立する。申請者らは「再沈法」を用いてπ共役系有機・高分子を微結晶化する過程で、再沈殿に酸化還元反応を導入することを着想し、移動度の低下を抑えつつ半導体有機微結晶に化学ドーピングする研究に着手した。これには、再沈殿過程が結晶成長でありながら急激な非平衡過程を伴っていることと、酸化還

元のような化学反応を付加的に導入すればドーパントが結晶成長過程で有機結晶に取り込まれるのではないかという発想がもたれている。特に、n 型半導体である電荷移動錯体 Cu-TCNQ の微結晶に、組成比を違えて過剰な Cu をドーピングすることに成功（元素分析で組成比を決定、X線回折・電子線回折測定において結晶構造は無ドーブド結晶と一致することを確認）しており、電気伝導度の上昇にともない近赤外波長領域に新たな吸収帯の出現を観測した。一方で、Cu-TCNQ 微結晶の組成比は結晶サイズと独立に制御

することができず、光学特性の詳細を突き止めることができない状態にあった。このような近赤外域の吸収帯はポリシリコン太陽電池で感度が低いことから、光電変換特性などに興味を持たれる。また、想像力を逞しくすれば、自由電子の振る舞いを記述する Drude モデルから、キャリア濃度を高くすることで、原理的には有機材料でさえ貴金属と同様に局在表面プラズモン共鳴を励起可能なことが示される。そのような先行研究は 1 グループ (*Phys. B*, 394, 363 (2007).) を確認しているものの、ポリアニリンのみであり、系統的な材料探索は世界的にも行われていない。

2. 研究の目的

本研究では、キャリア移動度の低下を抑えつつ有機材料にドーピングする手法を開発することで、ドーピング有機微結晶を始めとする光電子機能性有機材料を創成し、そのポラリトン特性を明らかにすることを目的とした。特に、ドーピング濃度を制御する指針を確立し、組成分析と光学計測を行うことでドーピング濃度とポラリトン特性の関係を明らかにする。なかでも、近赤外吸収帯と粒子サイズ・組成・内部構造との相関を解明することで、光電変換材料や有機プラズモニク材料等への可能性を探ることを本研究のキーポイントと位置づけている。

3. 研究の方法

独自に開発した「還元共沈法」を駆使し、ナノ結晶サイズとドーピング濃度を独立に制御した Cu-TCNQ 微結晶を創成し、ポラリトン特性を評価する。近赤外吸収帯と粒子サイズ・組成・構造との相関を解明することで、光電変換材料や有機プラズモニク材料等への可能性を探ることを本研究の目的とする。

4. 研究成果

一般に電荷移動 (CT) 錯体は組成比や金属-配位子間および配位子間相互作用に強く依存した光学特性、光誘起導電性、磁性などの興味深い光・電子物性を示す。

本研究では、Cu-TCNQ 錯体の微結晶化と組

成比制御を目指し、その光・電子物性を詳細に解析した。そのため、粒子サイズと組成比を独立制御できる「還元共沈法」の確立を目指した。すなわち、CuSO₄・5H₂O のメタノール溶液を、TCNQ と還元剤である NaBH₄ を溶解したメタノール溶液に滴下し、ナノ結晶化を行った。作製条件の検討や種々の測定によって以下のような反応メカニズムを明らかにした。TCNQ は、予め NaBH₄ によって還元されており、メタノール中で TCNQ⁻として存在している。CuSO₄・5H₂O メタノール溶液を滴下することで、Cu²⁺は Cu⁺へと還元されるとともに TCNQ⁻とイオン対を形成し、難溶性塩 Cu-TCNQ 微結晶として沈殿する。この際、還元反応速度と微結晶の生成速度がサイズや形状に大きく影響することから、サイズ・形状は作製温度や CuSO₄・5H₂O メタノール溶液の濃度を変えることで制御した (図 1)。図 2 は作製した Cu-TCNQ 微結晶の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像であるが、形状がロッド状で、粒径が 30-300 nm の微結晶が作製できていることが分かる。濃度・温度などの作製条件を最適化することで、最終的には 30-1000 nm の範囲で粒径を制御することに成功した。

得られた微結晶の組成を明らかにするため元素分析を行ったところ、Cu-TCNQ バルク結晶では Cu と TCNQ のモル組成比が Cu : TCNQ

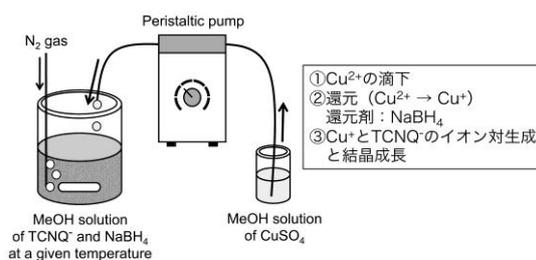


図 1 還元再沈法の模式図

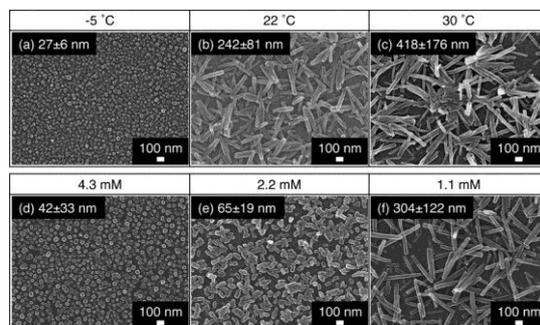


図 2 還元再沈法により作製制御されたドーピング Cu-TCNQ 微結晶の SEM 像

= 1:1 であるところが、還元共沈法で作製された微結晶では Cu : TCNQ = 1.3 : 1 となり、30%過剰に Cu が含まれていることが分かった。さらに、作製条件の最適化の結果、Cu 含有量をサイズ・形状に影響されずに制御することに成功した。すなわち、Cu:TCNQ = 1.3:1 を維持したまま、結晶サイズを変化させることに成功した。

一方、粉末法 X 線回折測定から、還元共沈法で作製された Cu-TCNQ 微結晶はバルク結晶（組成比は Cu : TCNQ = 1 : 1）と結晶構造が同じであることが分かった（図 3）。そこで、「Cu が過剰に含まれていながら、結晶構造は同じである」という事実から、還元共沈法で作製された微結晶には Cu がドーピングされており、ドーピング Cu-TCNQ 微結晶と呼ぶこととする。

次にドーピング Cu-TCNQ 微結晶に含まれる化学種を明らかにするため、ラマンスペクトル

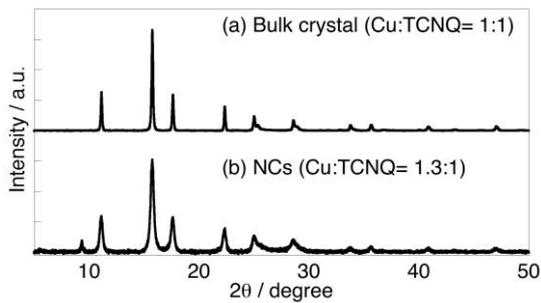


図 3 Cu-TCNQ 結晶の粉末法 XRD パターン：(a)バルク結晶 (Cu:TCNQ=1:1), (b)微結晶 (Cu:TCNQ=1.3:1)

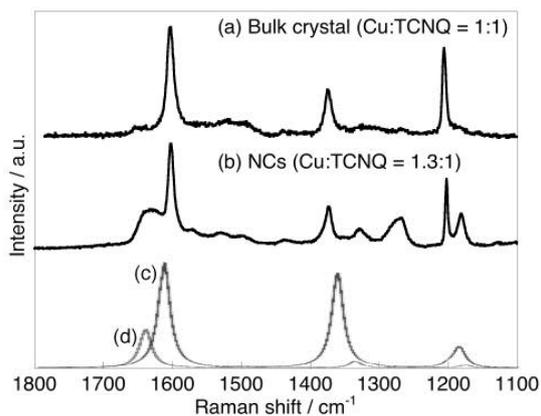


図 4 Cu-TCNQ 結晶のラマンスペクトル：(a)バルク結晶 (Cu:TCNQ=1:1), (b)微結晶 (Cu:TCNQ=1.3:1), (c)TCNQ⁻ (DFT 計算), (d)TCNQ²⁻ (DFT 計算)

を測定した。その結果、微結晶にはバルク結晶に観測されない TCNQ²⁻が存在していることが明らかになった（図 4）。さらに非常にブロード ($\Delta H = 12.9$ mT) な ESR スペクトル（共鳴周波数：9.66 GHz）が観測されたことから、TCNQ と TCNQ²⁻ が共存していることが示唆された。以上の結果は、過剰に存在する Cu とのチャージバランスを取るために TCNQ²⁻ が存在すると解釈できる。さらにラマンスペクトルを詳細に解析した結果、微結晶サイズと TCNQ²⁻/TCNQ⁻ には相関があることが分かった。興味深いことに微結晶サイズが増加するにつれて、微結晶中の TCNQ²⁻ の比率が増加することが明らかとなった（図 5）。

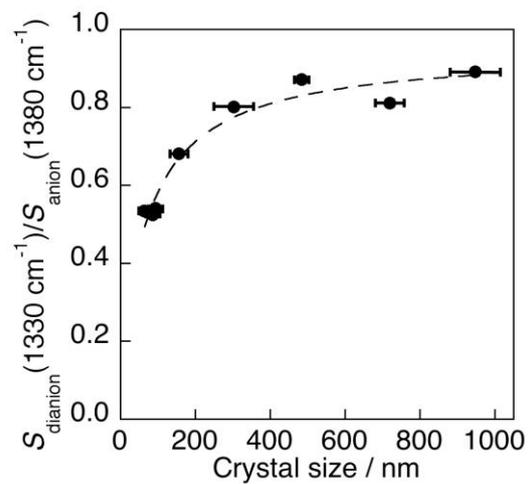


図 5 ラマン散乱強度を指標にして見積もった微結晶サイズと TCNQ²⁻/TCNQ⁻ の相関

ドーピング Cu-TCNQ 微結晶をスライドガラスに吸着させ、光消失スペクトルを測定した。その結果、バルク結晶では観測されない強い吸収ピークが近赤外域に出現した（図 6）。興味深いことに、結晶サイズの増加とともに、このピークは長波長シフトを示した。電気伝導度測定から得たキャリア濃度や光消失スペクトルの温度依存性測定などの結果と併せて総合的に議論した結果、この近赤外域吸収ピークの発現機構として、ナノ結晶内に形成される TCNQ⁻ から成るカラム構造上における TCNQ²⁻ による電荷移動が原因であると推定した。また、本測定で使用したドーピング Cu-TCNQ 微結晶はいずれも Cu:TCNQ = 1.3:1 であることから、近赤外吸収ピークはドーピングと結晶サイズのいずれにも影響されて

いることが示唆される。サイズ効果の原因を断定するにはさらなる研究が必要と考える。

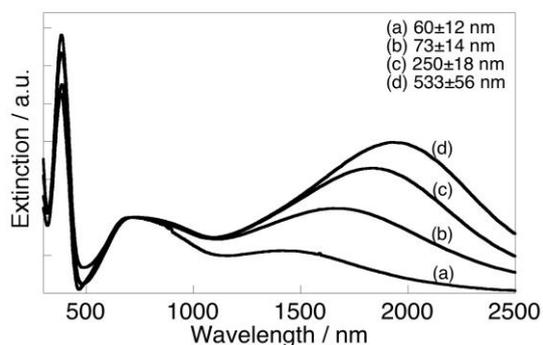


図 6 Cu-TCNQ 微結晶の光消失スペクトル：微結晶サイズ (a) 60 ± 12 nm, (b) 73 ± 14 nm, (c) 250 ± 18 nm, (d) 533 ± 56 nm

最後に、易加工性を有する高配向性 π 共役高分子への拡張について検討した結果について記述する。ポリアルキルチオフェンを対象として微結晶の作製に成功したものの、高濃度のドーピングには未だ成功していない。現状では作製条件の根本的見直しが必要なものの、引き続き易加工性材料への拡張を検討していきたいと考えている。

以上、独自に開発した「還元共沈法」を駆使し、ナノ結晶サイズとドーピング濃度を独立に制御した Cu-TCNQ 微結晶を創成し、ポラリトン特性を評価した。バルク結晶には見られない近赤外吸収ピークを観測し、粒子サイズ・組成・構造との相関の一端を解明することに成功した。今後は還元共沈法の特徴を活かした新規材料の創出に加え、易加工性材料への拡張、作製された高ドーピング材料の光電子材料への応用を検討していきたいと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1. Tsunenobu Onodera, Satomi Matsuo, Kentaro Hiraishi, Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, “Fabrication of doped Cu-TCNQ nanocrystals and their optoelectronic properties”, *CrystEngComm*, **14**(22),

7586–7589 (2012). [査読有]

DOI: 10.1039/C2CE25926E

[学会発表] (計 10 件)

1. 小野寺恒信、有機・高分子ナノ結晶科学の展開と今、平成 24 年度東北地区先端高分子セミナー、2013 年 3 月 5 日、秋田
2. 小野寺恒信、有機ナノ結晶科学のこれまでと今後の展望、錯体化学若手の会北海道・東北支部勉強会、2012 年 11 月 10 日、東北大学
3. Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai and Hidetoshi Oikawa, Nanocrystallization of charge-transfer complex and their optical properties, 1st International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN2012), 23 Oct., 2012, Brisbane, Australia
4. Hidetoshi Oikawa and Tsunenobu Onodera, Creation of Organic and Hybridized Nanocrystals for Optically Functional Materials in Photonics, International Union of Materials Research Societies -International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), 26 Sept., 2012, Yokohama
5. 小野寺恒信、笠井均、及川英俊、分子特異点から見た有機ナノ結晶の生成とその複合構造制御、第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 20 日、名古屋
6. 小野寺恒信、松尾里美、笠井均、及川英俊、電荷移動錯体ナノ結晶の光物性、PHyM シンポジウム、2012 年 6 月 7 日、東北大学
7. Tsunenobu Onodera, Satomi Matsuo, Kentaro Hiraishi, Akito Masuhara, Hitoshi Kasai and Hidetoshi Oikawa, Photoelectric properties of doped CuTCNQ nanocrystals, Yamada Conference LXVI: International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion, 4 June, 2012, Tokyo
8. 松尾里美、平石謙太郎、小野寺恒信、増原陽人、笠井均、及川英俊、組成比を制御した Cu-TCNQ ナノ結晶の作製と評価、

第11回東北大学多元物質科学研究所
研究発表会，2011年12月8日、東北大学

9. 松尾里美、平石謙太郎、小野寺恒信、増原陽人、笠井均、及川英俊、Cu-TCNQ 錯体ナノ結晶の結晶サイズに依存した光学特性、平成23年度化学系学協会東北大会、2011年9月17日、東北大学
10. 松尾里美、平石謙太郎、小野寺恒信、増原陽人、笠井均、及川英俊、Cu-TCNQ 錯体ナノ結晶の作製および光学特性評価、第71回応用物理学会学術講演会、2011年8月31日、山形

[図書] (計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小野寺 恒信 (ONODERA TSUNENOBU)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：10533466

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし