

整理番号	2023-J-077	報告者氏名	あくつ 壱	ひろき 広樹
------	------------	-------	----------	-----------

研究課題名

バルク単結晶 pn 接合有機半導体の開発と太陽電池への応用

<代表研究者> 機関名： 大阪大学 職名：准教授 氏名：壱 広樹

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、単結晶そのものが pn 接合素子になり得る材料の開発を目指しています。pn 接合素子は整流性を示すことから、電子材料としても使え、また、接合素子に光を当てた場合、光起電力が観測されるため、太陽電池としても使用できます。有機導体で高伝導性塩を得るための今までの作成法である電解結晶成長法は、H 型のガラスセルに電極を挿し電流を流すと電極に結晶が成長してくるという方法のため、大きな結晶を得ることも、結晶の形を制御することも難しいという問題がありました。一方、今回は拡散法を用いてドナーと対アニオン、アクセプターと対カチオン 1:1 の塩を得ることを目指します。1:1 の塩は半導体であることが多く、高伝導性は期待できませんが (実際、整流性を示すためには高伝導性である必要はありません)、得られた単結晶は極性有機溶媒に可溶である可能性があり、塗布・溶媒蒸発により単結晶になることが期待できます。その場合、うまい条件が見つかれば塗布法で大面積の単結晶素子の作成が可能になるかもしれません。また、pn 接合の単結晶を重ねれば、pnp 接合も npn 接合も作れるので、結晶のサイズや並べ方を調整すればトランジスタ構造も作成することができるはずで、トランジスタへの応用も可能です。また、結晶を充分厚くした場合、結晶の中心部分は真正半導体であるため、pin 接合になり、フォトマルなどの光センサーとして使える可能性が考えられます。バルク単結晶 pn 素子が実際完成したら、いろいろな使用法を試してみるつもりです。私達は今回手始めに拡散法によって結晶作成を試みました。しかし、今のところ結晶を得るには至っていません。そこで2年目に、溶媒蒸発法での結晶作成を試みたところ、1:1 の TTF 塩を 5 種得ることができました。そして、そのうちの1つ、TTF HOOCCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> は極性空間群 *Fdd2* を有し、Flack parameter = 0.03(2) の極性結晶でありました。実際、全てのアニオンで -COOH 基の -OH が一方向を、C=O が逆方向を向き、*c* 軸に沿って分極していました。残念ながら今のところ整流性は示していませんが、電場によって -COOH 基の -OH と C=O が入れ替わる強誘電体である可能性があり、メモリーへの応用も期待できるため、今後は誘電率測定を行う予定です。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）> 中間報告後(2024年10月~2025年9月)について記載  
口頭

1. 極性有機伝導体  
 坏 広樹  
 物性研究所短期研究会 「新物質開発・システム創成研究の最前線:分子・クラスターがもたらす物性と機能」(柏), 2024年10月2-4日【招待講演】
2. Role of Counterion Layers' Polarity in Organic Conductors  
 H. Akutsu  
 The 2nd Joint Workshop between RCTES (Research Center for Thermal and Entropic Science) and IFJ PAN (Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences) (Toyonaka, online), January 17, 2025
3. 純有機伝導体(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ClC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>の4番目の多形の構造と物性  
 坏 広樹, 中澤康浩  
 日本化学会第105春季年会(吹田), 2025年3月26-29日, C303-2pm-02
4. Research and development of polar organic conductors  
 H. Akutsu  
 EMERALD core-to-core (研究拠点形成事業「量子創発分子層エレクトロニクス」) workshop in Tianjin University (中国, 天津), April 1-2, 2025
5. 有機 disulfonate を対イオンとする BEDT-TTF 塩の構造と物性  
 坏 広樹, 石橋 駿, 中澤康浩  
 第19回分子科学討論会(広島), 2025年9月9-12日, 4C09
6. 新規弱強磁性体 κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>m-HOOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>の構造と物性, および交替磁性の可能性  
 十倉昂平, 増田崇利, 坏 広樹, 青山和司, 中澤康浩  
 日本物理学会第80回年次大会(東広島), 2025年9月16-19日, 19aSK211-1
7. β''-β''-(ET)<sub>2</sub>XC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub> (X = Cl, Br)における分極対アニオン層の役割  
 坏 広樹, 中澤康浩  
 日本物理学会第80回年次大会(東広島), 2025年9月16-19日, 19aSK211-2

ポスター

1. Different electronic ground states of isomorphous chiral vs. racemic organic conductors, β''-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>(*S* and *rac*-PROXYL-CONHCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), caused by a dipole moment of only one C-H group  
 H. Akutsu, A. Kohno, S. S. Turner, S. Yamashita, and Y. Nakazawa  
 The 16th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2025) (Toyohashi), September 28 – October 3, PS-14.
2. Role of the counterion layer's polarity in organic conductors  
 H. Akutsu, A. Kohno, S. S. Turner, S. Imajo, S. Yamashita, and Y. Nakazawa  
 The 16th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2025) (Toyohashi), September 28 – October 3, PS-21.

誌上

1. Quantum Spin-Liquid Candidate Including a Chiral Anion: κ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>[B<sub>M</sub>S(salicylate)<sub>2</sub>]  
 T. J. Blundell, K. Sneade, J. O. Ogar, S. Yamashita, H. Akutsu, Y. Nakazawa, T. Yamamoto, and L. Martin\*  
 *J. Am. Chem. Soc.* **147**, 5658–5668 (2025)

< 研究の目的、経過、結果、考察 (5000 字程度、中間報告は 2000 字程度) >

### 研究の目的

ドナーとアニオン、およびアクセプターとカチオンの 1:1 塩の極性結晶を作成し、それが整流性を示すかどうか調べるのが今回の研究の目的であります。

私達は、有機導体の開発を行って来ています。有機導体は、正電荷や負電荷をそれぞれ有する電子供与体 (ドナー, D) や電子受容体 (アクセプター, A) からなる電気が流れる層と、電荷を補償しそのものは電気を流さない対イオン (X: アニオン, Y: カチオン) の層が交互に並んだ構造を有しています。電解結晶成長法を用いた場合、2:1 塩 ( $D_2X$  や  $A_2Y$ ) が良く得られ、電気をよく流します。2:1 塩なので、D や A の価数はそれぞれ +0.5 価および -0.5 価です。私達はこの 20 年ほど、双極子モーメントを有する対イオンを用いた有機導体の開発を行っています。30% 程度の確率で図 1 のように向きが揃い、対イオン層全体が分極を有する状態が出現します。Type I では A 層は分極の正側に囲まれていて、一方 B 層は負側に囲まれているため、価数が異なり、 $D_2X$  ( $A_2Y$ ) であれば、価数は伝導 A 層のほうが +0.5 (-0.5) 価よりも小さく (大きく)、伝導 B 層は逆に +0.5 (-0.5) 価よりも大きく (小さく) なっています。Type II や IV では、全ての対イオンが同じ方向に並び、結晶全体に渡る分極があり、結晶の表面に正電荷と負電荷が表と裏にそれぞれ発生する焦電効果が表れ、表面がドーピングされることとなります。ただ、現在得られている Type II と IV の塩 (すべて  $D_2X$ ) では、形式電荷が +0.5 価のため、表裏とも p 型です。そこで本研究では 1:1 塩の開発を目指します。1:1 塩 ( $DX$  や  $AY$ ) ができた場合、結晶の表面が  $DX$  ( $AY$ ) の時は結晶の表が  $+1+\delta$  価、裏が  $+1-\delta$  価 (表が  $-1-\delta$  価、裏が  $-1+\delta$  価) になるので、表が p 型、裏が n 型の半導体になり、結晶が充分薄ければ単結晶がそのまま pn 接合の物質になることが期待できます。

### 経過

そこで 2023 年 10 月から 2024 年 9 月までは当初の計画通り、本助成によって作成した拡散セルを用いて拡散法によって結晶作成を試みました。ちなみにセル作成については申請時の計画と大きく異なった部分がありましたので、まずそれを記載します。申請書では拡散セルの作成はガラス業者に作ってもらうことになっていたため、4 万円 10 セットの計 40 万円を計上しました。しかし実際は、大阪大学の工作センターのガラス工作室が作成してくれることになりました。このため材料費と加工費で計 109,951 円で済みました。そこで、計画変更書を出ささせていただき、了承いただきました。作成していただいた拡散セルを用いて拡散法による結晶作成を始めました。拡散セルの右側に (n-butyl) $_4$ P[Ni(dmit) $_2$ ] を、左側にそれぞれ  $FCH_2CH_2NH_3Cl$ ,  $ClCH_2CH_2NH_3Cl$ , および  $CH_3CH_2CH_2NH_3Cl$  を入れ、アセトニトリルで満たし、暗所に静置しました。しかし助成期間の間では (FCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)[Ni(dmit)<sub>2</sub>], (ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] および (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] の結晶を得ることはできませんでした。

そこで 2 年目 (2024 年 10 月以降) は溶媒蒸発法を試みました。デシケータ (インスタントコーヒーの空き瓶で代用しましたので、無料で済みました) にシリカゲル乾燥剤を入れ、そこに混合溶液を入れたビーカーを入れ、静置することにより、ゆっくり溶媒が飛び、うまくいけば複分解が起きて結晶が得られます。アクセプター・カチオン型では、(n-butyl) $_4$ P[Ni(dmit) $_2$ ] とそれぞれ  $FCH_2CH_2NH_3Cl$ ,  $ClCH_2CH_2NH_3Cl$ ,  $BrCH_2CH_2NH_3Cl$  および  $CH_3CH_2CH_2NH_3Cl$  を組み合わせました。ドナー・アニオン型では、(TTF) $_3$ (BF $_4$ ) $_2$  とそれぞれ  $ClCH_2CH_2SO_3Na$ ,  $BrCH_2CH_2SO_3Na$ ,  $CH_3CH_2SO_3Na$ ,

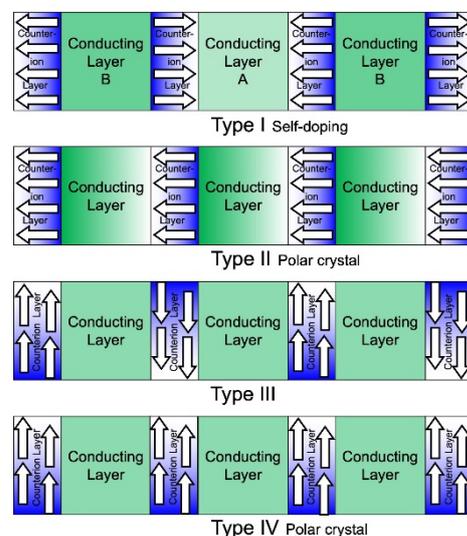
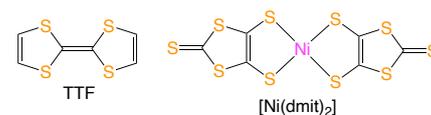


図 1 極性有機導体の分類



CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na, HOOCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na および HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na を組み合わせました。その結果、クセプター・カチオン型のビーカーからは今回も結晶を得ることはできませんでしたが、一方、ドナー・アニオン型からは 6 種類中 5 種類から結晶が得られました。ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na, BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na, HOOCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na および HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na の TTF 塩を以降、**Cl**, **Br**, **Pr**, **COOH**, および **OH** と呼ぶことにします。

### 結果と考察

**Cl** の結晶構造を図 2 に示しました。(TTF)ClC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>, 単斜晶系  $P2_1/n$ ,  $a = 14.4180(4)$ ,  $b = 20.1322(5)$ ,  $c = 15.0407(4)$  Å,  $\beta = 109.584(3)^\circ$ ,  $V = 4113.2(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 12$ ,  $R_1 = 0.043$ ,  $R_2 = 0.109$ 。  $P2_1/n$  は対称中心を有する空間群であり、極性結晶ではありませんでした。TTF は組成よりモノカチオンで、図 2 に示したように 2 量体を組んでいるためバンド絶縁体になり、伝導度測定はしていませんが、伝導性はかなり低いと考えられます。図 2 の上半分でアニオンが横方向に並んでいる層ではアニオンは一方向に並んでいます、下半分の層とは分極の方向が逆のため、図 1 での **Type III** に分類されます。なお、**Type III** の塩では今のところ特徴的な電子構造は見られていません。また **Br** については結晶が小さく、X 線構造解析には成功していませんが、格子定数は  $a = 14.706(7)$ ,  $b = 20.039(10)$ ,  $c = 15.070(9)$  Å,  $\beta = 109.84(5)^\circ$ ,  $V = 4177(4)$  Å<sup>3</sup> と **Cl** に類似しているため、同形であると考えています。

**Pr** の結晶の X 線反射は複雑で、今のところ構造解析に成功していません。正方晶系,  $a = b = 11.083(11)$  Å,  $V = 875(1)$  Å<sup>3</sup> で一応決まりますが、この格子定数に当てはまらない反射も多数あり、私達は TTF·I<sub>0.71</sub> に代表されるような不整合格子 (TTF とアニオンの格子定数が別々に決まり、アニオンは 1 次元 TTF カラムの間にできた穴に入っている) で伝導性が良好なのでは無いかと考えています。伝導性の MOF とも言え、今後大きな結晶を作成し、X 線構造解析を進めたいと考えています。

**OH** は Na<sup>+</sup> を結晶中に含んでいて、(TTF)Na(HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> という組成でした。単斜晶系  $C2/c$ ,  $a = 15.7459(4)$ ,  $b = 15.8554(4)$ ,  $c = 7.0306(2)$  Å,  $\beta = 100.484(3)^\circ$ ,  $V = 1725.95(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $R_1 = 0.026$ ,  $R_2 = 0.066$ 。  $C2/c$  は対称中心を有する空間群であり、やはり極性結晶ではありませんでした。図 3a に結晶構造 ( $c$  軸投影図) を示しました。TTF<sup>+</sup> と Na(HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (-OH の O と -SO<sub>3</sub> の O の一つが Na に配位) が  $c$  軸方向に積み重なっているのがわかります。図 3b には TTF<sup>+</sup> の 1 次元スタックを示しました。図 3c にはアニオンの 1 次元鎖の構造を示しました。TTF は分子長軸を 50 度ほどずらしてスタックしています。一般にこのようなねじれたスタックでは長軸方向の揃った平行スタックと比べて分子間相互作用は弱いと言われていまして、実際この塩の伝導度測定を行ったところ、 $\rho_{RT} = 2.5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  と伝導性の良くない半導体でした。すると、TTF はカチオンであるため、TTF にはスピンの存在するはずで、そこで磁化率の測定を行いました。予備的な結果を図 4 に示します。室温付近 (ノイズの少ない 220-270 K) で Curie-Weiss フィットを行うと、 $C = 0.3126 \text{ emu} \cdot \text{K/mol}$ ,  $\theta = -330.1 \text{ K}$  ( $J = -165.1 \text{ K}$ ) となり、室温付近ではスピン間に大き

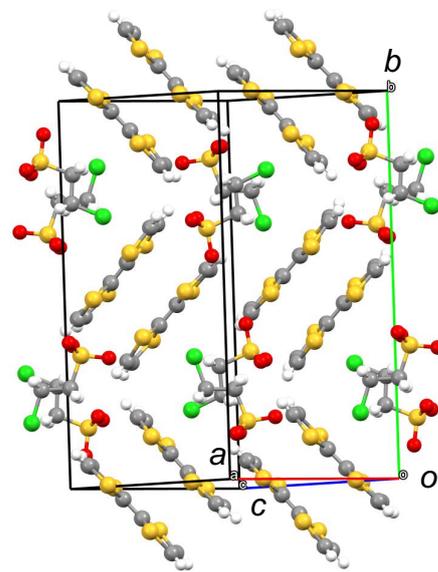


図 2 TTF-ClC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>(Cl)の結晶構造

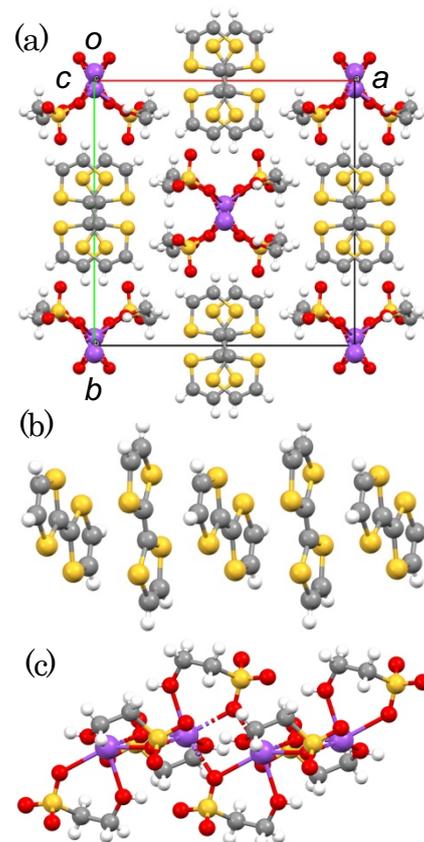


図 3 TTFNa(HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**OH**) の(a)結晶構造, (b)TTF 1次元鎖, および(c)アニオン鎖の構造

な相互作用があることがわかりました。120 K に磁化率の落ちがあり、それより低温では zero に向かってなだらかに落ちていきます。1次元磁性体であることから、スピンパイエルズ転移と考えられ、この物質が新規スピンパイエルズ物質であることが明らかになりました。なお、磁化率には  $1.46 \times 10^3 \text{ emu}$  の大きなバックグラウンドがあり、図4ではこれを引いています。また、低温での急激な磁化率の上昇は不純物によるものであると考えられ、2-10 K のフィットで約 0.72 % であると見積もることができました。

COOH の結晶構造を図 5a に示しました。(TTF)HOOCCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 斜方晶系 *Fdd2*,  $a = 38.6751(14)$ ,  $b = 12.8926(4)$ ,  $c = 9.9178(3)$  Å,  $V = 4945.2(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 16$ ,  $R_1 = 0.021$ ,  $R_2 = 0.058$ , Flack = 0.03(2)。TTF<sup>+</sup>は2量体を形成しているため、バンド絶縁体であります。さらに、このTTFの2量体とアニオン2分子がNaClと同様、それぞれがそれぞれに囲まれた構造をとっているため、TTF間に接触が少なく、伝導性が良く無いことが示唆されます。実際、伝導度測定を行った結果、

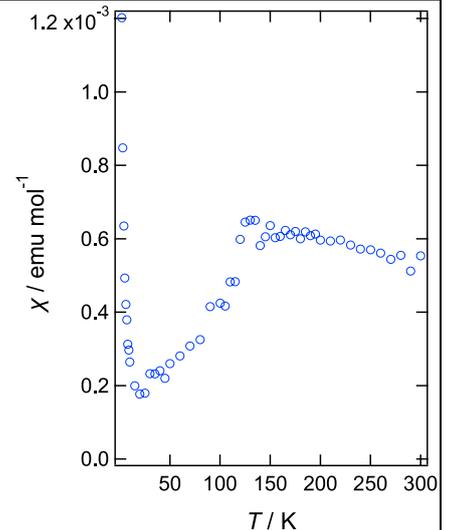


図4 OH の磁化率の温度依存

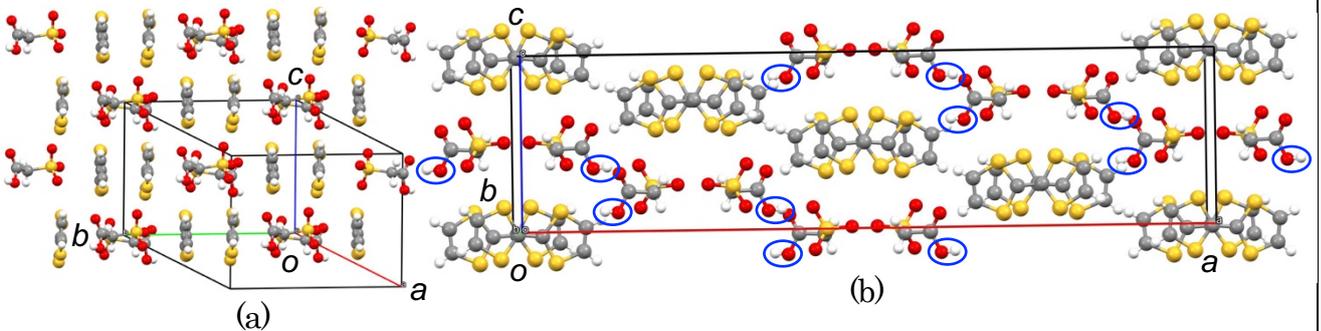


図5 TTF·HOOCCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> の結晶構造。(b)の青丸は-COOH 基の-OH を囲んでいる。

$\rho_{RT} = 1.8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  であり、OH よりも2桁も大きな抵抗値を示しました。

*Fdd2* は対称中心の無い空間群であり、実際、COOH は極性結晶でありました。図 5b に極性方向のわかるアニオンの構造図を示しました。図 5b では-COOH 基の-OH を青丸で囲みました。するとこのように、全ての-COOH 基で-OH は *c* 軸のマイナス側、-C=O 基は *c* 軸のプラス側を向いていることがわかります。Flack parameter が 0.03(2) であることから、逆向きに分極した結晶が張り付く (他の我々の極性結晶ではしばしば起こります) は起きていないことがわかります。なお、伝導層がないため、図1の分類には当てはまらない構造です。

このアニオン層の分極の効果を電位に換算してみました。-COOH 基以外はほぼ対称中心関係にある2分子を取り出してMOPAC2016で双極子モーメントを計算すると5.4 debye となり、よって1分子あたり2.7 debye の双極子モーメント (アニオン1分子で計算すると6.9 debye でした) を有し、つまり-COOH 基が2.7 debye の双極子モーメントを有していることとなります。有効電位を慶應大学の栄長教授が提案した式を用いて計算すると、1.62 eV となり、結晶中では分極は → → → → → と結晶内部ではプラス側とマイナス側が接するため打ち消されていて、表面だけに電位が発生しているとすると、1.62 V が表面にかかっていることとなります。

早速電流-電圧測定を行って見ましたが、今のところ整流性は示していません。伝導層がないため、1.62 V では表面でドーピングが起こるには小さすぎる可能性があります。今後は、この-OH 基のプロトン

を電場によって-C=O 基に移すことができないか検討します。移すことができれば、強誘電を示すことになり、強誘電体であることとなります。また、プロトン移動にある程度の活性化エネルギーがある場合、メモリーとして応用可能かもしれません。電場で書き込み、表面電位の有無で読むことができるはず。今後、誘電率測定を行う予定です。

