

固相イオン交換を利用した Ni(dmit)₂ 塩の新規キャリアドーピング法

New Carrier Doping Method for Ni(dmit)₂ salt with Solid State Ion-exchange

広島大院先進理工¹, 広島大キラル国際研究拠点², 広島大先進セ³, 東北大多元研⁴,

北大電子研⁵, JST さきがけ⁶ ○(D) 眞邊 潤¹, 市橋 克哉¹, 今野 大輔¹, 藤林 将¹,

Goulven Cosquer^{1,2}, 井上 克也^{1,2,3}, 芥川 智行⁴, 中村 貴義⁵, 西原 禎文^{1,2,3,6}

Hiroshima Univ.¹, CResCent², IAMR³, Tohoku Univ.⁴, Hokkaido Univ.⁵, JST PRESTO⁶

○Jun Manabe¹, Katsuya Ichihashi¹, Daisuke Konno¹, Masaru Fujibayashi^{1,2}, Goulven Cosquer^{1,2},

Katsuya Inoue^{1,2,3}, Tomoyuki Akutagawa⁴, Takayoshi Nakamura⁵, Sadafumi Nishihara^{1,2,3,6}

E-mail: d215107@hiroshima-u.ac.jp

近年、有機半導体は柔軟性や軽量化の観点から、電子デバイスへの利用が期待されている。一般的に、半導体は母体に不純物（ドーパント）を導入することで電子状態を制御しているが、分子性結晶では結晶化エネルギーの小ささ故、ドーパントの導入で母体の構造が変化してしまうという問題が残っている。そこで、我々は従来の方法を一新し、結晶作製後にキャリアドーピングを行う「イオン交換キャリアドーピング法」を用いることで分子性結晶の電子状態制御を目指した。

我々はこれまでに、分子性結晶 Li₂([18]crown-6)₃[Ni(dmit)₂]₂(H₂O)₄ (**Li salt**) の作製に成功して

いる^[1]。**Li salt** は、[Ni(dmit)₂]⁻分子及び、Li⁺とクラウンエーテルからなる超分子カチオンで形成されていた。**Li salt** 内で $S = 1/2$ を有する [Ni(dmit)₂]⁻分子はラダー構造を形成しているのに対し、超分子カチオンはイオン伝導が可能なチャンネル構造を形成していた (Figure 1)。また、K⁺を含む水溶液に **Li salt** を浸すことで、チャンネル内の Li⁺が完全に K⁺に交換されることを報告している^[2]。そこで本研究では、この固相イオン交換機能を利用して、

Li salt へのキャリアドーピングを試みた。例えば、電子受容性の Cu²⁺を **Li salt** 内に導入した場合、[Ni(dmit)₂]⁻分子から Cu²⁺への電子移動が起こり、[Ni(dmit)₂]⁻層へのホールドーピングを達成できる可能性がある。実際、Cu²⁺を導入した試料 (**Li**→**Cu salt**) では、上記の電子移動が起こり、Cu²⁺の価数が Cu²⁺→Cu⁺に、2つの[Ni(dmit)₂]⁻の価数が[Ni(dmit)₂]⁻→[Ni(dmit)₂]^{0.5-}に変化していた。この電子移動に伴って、**Li**→**Cu salt** の抵抗率は **Li salt** に比べて室温で6桁減少しており、イオン交換キャリアドーピングの有効性が示された。(Figure 2)。

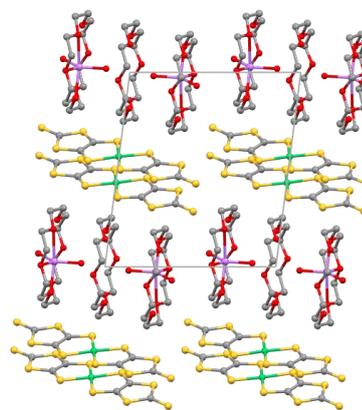


Figure 1. The crystal structure of **Li salt** viewed along the *a*-axis.

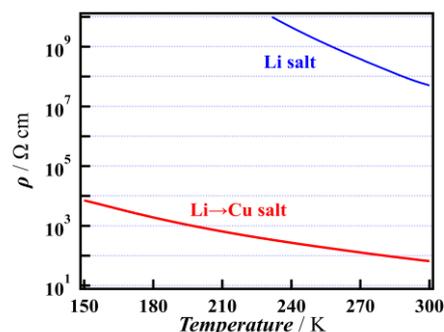


Figure 2. Temperature dependence of the resistivities of **Li salt** and **Li**→**Cu salt**.

[1] Nishihara *et al.* *Chem. Mater.* **2018**, 30, 7130. [2] Nishihara *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 4169.