

Title	電荷移動型錯化合物有機半導体の電気的および磁氣的性質に関する研究
Author(s)	川辺, 光央
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/29776">https://hdl.handle.net/11094/29776</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【 7 】

氏名・(本籍)	川 辺 光 央 <small>かわ べ みつ お</small>
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 1 6 8 5 号
学位授与の日付	昭 和 4 4 年 3 月 2 8 日
学位授与の要件	工学研究科電気工学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	電荷移動型錯化合物有機半導体の電気的および磁氣的性質 に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 犬石 嘉雄 (副査) 教授 山村 豊 教授 西村正太郎 教授 山中千代衛 教授 藤井 克彦 教授 川辺 和夫 教授 三川 礼 教授 中井 順吉

論 文 内 容 の 要 旨

絶縁体として取り扱われていた有機物も新しい電気材料の開発という要請から、その電気伝導機構に注目した研究、すなわち有機半導体としての破綻が活発になってきた。有機半導体の種類は非常に多いがその中に電荷移動型錯化合物と呼ばれる一群の化合物がある。この化合物は電子供与体および電子受容体とよばれる二種の化合物よりなる錯化合物でその電気的特徴は他の有機物に比べて高導電率をもち、中には  $10^3 \sigma/\text{cm}$  の導電率のものも発見されている。しかしその電気伝導機構に関する研究は、他の単一分子よりなる単純な有機半導体にくらべてたち遅れている。

本研究は電荷移動型錯化合物の中でも代表的なよう素を電子受容体とした化合物に関するものである。

よう素を電子受容体とし、炭化水素を電子供与体とした錯化合物では電荷移動構造により生じた不對電子が電流担体と考えられる場合が多いが、この不對電子の帰属に関してはこれまで不明な点が多くあった。すなわち電子受容体側に属する不對電子か、電子供与体側の不對電子であるかが区別つかなかった。

これを調べる為に  $\alpha, \alpha'$  diphenyl- $\beta$ -picrylhydrazyl (DPPH) とよう素で新しい錯化合物を作り、電子磁気共鳴および帯磁率の測定結果から次のような結論を得た。この錯化合物は  $\text{DPPH} \cdot 2\text{I}_2$  の形で表され、DPPH の不對電子がよう素の方に移動して電荷移動構造が生じ、移動した不對電子はここで反磁性になっている。従って  $\text{DPPH} \cdot 2\text{I}_2$  という化学単位が2個集り、よう素の方に移動した不對電子間の相互作用により、基底状態に一重項が出来その為この錯化合物は反磁性を示す。このことから、よう素を電子受容体とした錯化合物においてみられる不對電子は炭化水素側のものであって、よう素側においては、移ってきた電子は反磁性になっていると考えられる。

不對電子が電流担体であると考えられている代表的な化合物としてピレンよう素間錯化合物がある

がこの物質の電気伝導機構に関する研究は非常に少ない。本研究の一部はこの物質の電気伝導機構に関するものであるが、その特徴は、有機半導体の研究ではまだ行なわれていなかった方法、すなわち交流で導電率を測定し非定常の電界下における電流担体の振舞から電気伝導機構を調べたものである。電子磁気共鳴の測定結果と合わせて次の様な結論が得られた。この化合物では電荷移動構造により生じた不対電子が電気伝導に寄与し、 $200^{\circ}\text{K}$ 以上では分子間の相互作用で生じた三重項状態の伝導性準位によるバンド的な伝導が、また $150^{\circ}\text{K}$ 以下では局在した準位にいる不対電子によるホッピング伝導が支配的であることがわかった。

分子性結晶の特徴の一つは分子間の結合力の弱いことである、従って電気的性質も外力の影響を受け易いことが予想される。

DPPH 単結晶を使って抵抗の圧力効果を  $200\text{kg/cm}^2$  以下の一軸性圧力の下で調べた。その結果加圧による抵抗の減少は格子間隔の変化を通して、主として活性化エネルギーの変化によることがわかった。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は電荷移動型有機半導体の電気伝導機構を、ESR 及び帯磁率の測定結果とあわせて物性論的にしらべたもので、幾多の新知見を得ている。

まず、DPPH・よう素間錯化合物の ESR、帯磁率、電気伝導度の測定結果に基づき、DPPH から電子受容体であるよう素に移動した電子は、反磁性を呈することを見出し、この物質の電気伝導が主として供与体である DPPH 側に生じた不対電子によって行われることを明らかにしている。次に、ピレン・よう素間錯化合物の電気伝導度の周波数特性をマイクロ波領域まで測定することによって、 $200^{\circ}\text{K}$ 以上の高温領域でバンド性伝導、 $150^{\circ}\text{K}$ 以下の低温領域ではホッピング伝導をすることを明らかにしている。

さらに DPPH 単結晶の抵抗の圧力変化が大きいこと、それから求めたヤング率が音速から求めたものとよく一致することを見出している。

このように本論文は最近電気工学の方面で用途がひろがりつつある電荷移動型有機半導体中の電気伝導機構の解明に重要な手がかりをあたえるものであり、充分博士論文としての価値があるものと認める。