

BEDT-TTF 系新規電荷移動錯体結晶の作製法および物性

(北大院・総化¹, 北大院・理², JST-CREST³)

中川 裕貴¹, 高橋 幸裕^{2,3}, 長谷川 裕之^{2,3}, 原田 潤², 稲辺 保^{2,3}

The synthesis and physical properties of the BEDT-TTF system novel charge transfer complex crystals

(Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.¹, Faculty of Sci., Hokkaido Univ.², JST-CREST³)

Yuki Nakagawa¹, Yukihiro Takahashi^{2,3}, Hiroyuki Hasegawa^{2,3}, Jun Harada², Tamotsu Inabe^{2,3}

【序】

これまでに我々は、電子供与性（ドナー）分子 ET と電子受容性（アクセプター）分子 F₂TCNQ からなる有機 Mott 絶縁体 ET-F₂TCNQ 電荷移動錯体に対し、ドナー分子である TTF を接触させることでその接触界面が 10³ 倍もの高伝導化を示すことを明らかにしてきた。またその表面状態を詳細に調べた結果、TTF の接触により結晶表面において TTF-F₂TCNQ が固相反応により形成され、対となる F₂TCNQ を失った中性の ET が結晶表面に生じたことにより高伝導化が生じていることを明らかにした。これは、TTF がクーロン力により、結晶化した錯体中からアクセプター分子を引き抜き、錯体表面にキャリアを注入していることを示唆しており、我々は、本手法が分子結晶への新しいドーピング技術と成り得ると期待している。そこで、我々は ET-F₂TCNQ の系と同様、TTF 接触を目的とし、イオン性の強い ET 系錯体の構造と物性について研究を行っている。

注目したアクセプター分子は Cl₂TCNQ、DDQ であり、どちらも強いアクセプター分子として知られている。しかし、一般に強ドナー性分子と強アクセプター性分子から成るイオン性錯体は、単結晶の作製が困難であり、本研究の対象物質も単結晶の構造および基礎物性が報告されていないのが現状である。そこで、本研究では、これらの新規電荷移動錯体の結晶成長方法を開発し、基礎物性について詳細に調べた。

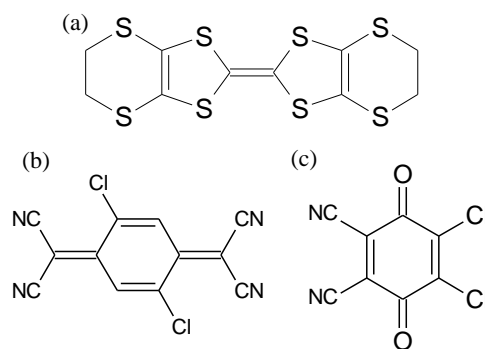


図1 (a) ET 分子 (b) Cl₂TCNQ 分子
(c) DDQ 分子

【実験・考察】

結晶成長は、ドナー溶液の入った 300 mL 二口フラスコとアクセプター溶液の入った 50 mL 滴下ロートを図2のように固定し行った(どちらもクロロホルムの均一溶液)。アクセプター溶液をゆっくり滴下することで、通常の拡散法によって得られるよりも大きな(ET)₃(Cl₂TCNQ)₂(CHCl₃)₂、(ET)(DDQ)錯体単結晶が得られた。また、DDQ の系

では劣化を防ぐため遮光状態で結晶作成を行った。

(ET)₃(Cl₂TCNQ)₂(CHCl₃)₂ 錯体は暗緑色針状結晶であり、溶媒のクロロホルムを含む構造をとることが明らかとなった。また、結晶学的に独立な2種のET分子が確認され、+0.5 価の ET(A)、+1 価の ET(B)が…AABAAB…とπスタックしている Charge order の系であることが明らかとなった。また、ET の side-by-side 方向の S…S 距離が 3.432 Å と短く、分子面方向での π-π 相互作用が強いことが示唆された。また、IR 測定から、-1 価の Cl₂TCNQ のピークが観測された。電気伝導度測定は結晶成長方向に対応する b 軸方向において直流 4 端子法で行い、室温比抵抗は 10⁻² Ωcm と非常に低く、また 250 K 付近まで金属的な挙動を示し、この高い電気伝導性は 0.5 価の ET 分子の side-by-side 方向に起因するものであることが示唆された。

また、(ET)(DDQ)錯体は褐色の板状晶であり、IR 測定から、-1 価の DDQ のピークが観測されたため、完全電荷移動をしている錯体であることが明らかとなった。電気伝導度測定は結晶成長方向に対応する a 軸方向において直流 2 端子法で行い、室温比抵抗は 10⁵ Ωcm であり、熱活性型の温度依存性となった。また、その活性化エネルギーは 0.185 eV であった。

本講演ではこれらの錯体の基礎物性について詳細に報告すると共にこれらの単結晶へ TTF を接触させた接触界面の電気物性についても報告する予定である。

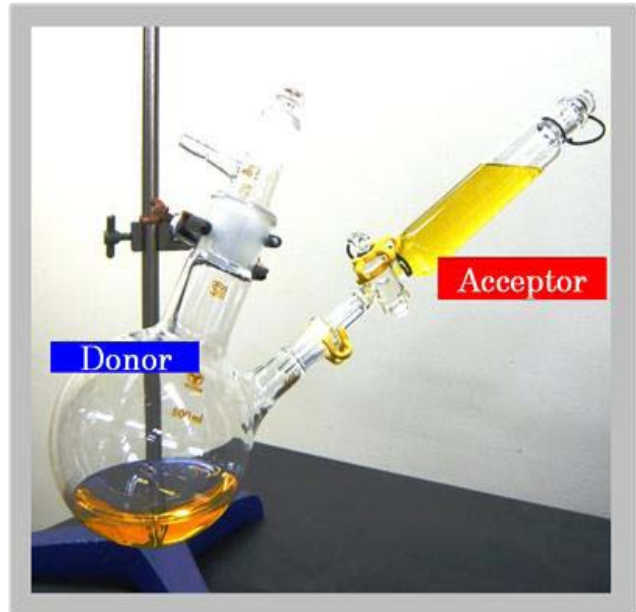


図2 新規結晶成長方法

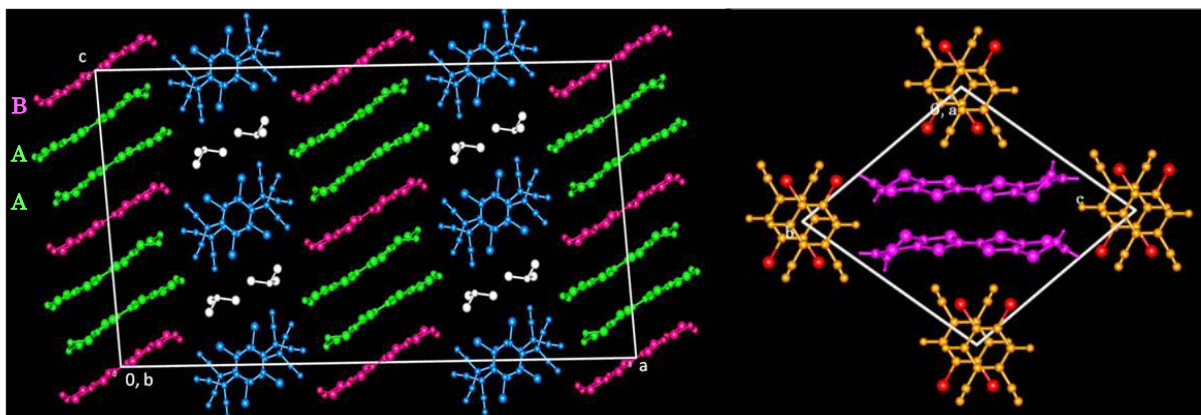


図3 (ET)₃(Cl₂TCNQ)₂(CHCl₃)₂ 構造 (左)、(ET)(DDQ)構造 (右)