

中性一イオン性相転移を示す電荷移動錯体 (TMB-TCNQ) の 低温における結晶構造と電子構造

(北大院・総化¹, 名大院・理², 北大院・理³)

○近藤 翼¹, 横倉 聖也², 高橋 幸裕^{1,3}, 原田 潤^{1,3},
松下 未知雄², 阿波賀 邦夫², 稲辺 保^{1,3}

Crystal structure and electron structure of charge-transfer complex TMB-TCNQ showing the neutral-ionic phase transition

○T. Kondo¹, S. Yokokura², Y. Takahashi^{1,3}, J. Harada^{1,3},
M. M. Matsushita², K. Awaga², T. Inabe^{1,3}

¹Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

²Graduate School of Science, Nagoya University, Japan

³Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】

Crystal structure of 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TMB – TCNQ) at the low temperature phase were revealed by X-ray structure analysis with a coating method. As a result, it has polar structure with no symmetric center with slight dimerization. Furthermore, by dielectric constant measurement and transfer characteristic of field effect transistor, electron structure was also clarified.

【序】

電荷移動錯体は、電子供与性（ドナー）分子および電子受容性（アクセプター）分子からなる分子性固体である。いくつかの電荷移動錯体において、温度や圧力の変化によってドナー分子からアクセプター分子への電子の移動のない中性の状態から電子が移動したイオン性の状態に変化することが知られており、これは一般的に中性一イオン性構造相転移と呼ばれる^[1]。中性一イオン性相転移を起こす典型物質である TTF（テトラチアフルバレン）-CA（クロラニル）は、81 Kにおいて中性一イオン性構造相転移を起こし、その相転移点近傍において電気伝導度や誘電率の上昇などが観測される。更に結晶構造は無極性の $P2_1/n$ から極性構造の Pn に変化するため低温では強誘電体性も確認されている^[2]。このように TTF-CA は、興味深い多様な機能を持ち学術的多くの研究が行われてきた。

この TTF-CA と同様に中性一イオン性相転移を示す典型的な電荷移動錯体として 3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン(TMB)–テトラシアノキノジメタン(TCNQ)が知られている。TMB-TCNQ は TTF-CA よりも常温に近い 200 K 近傍で大きな温度ヒステリシスを伴う中性一イオン性相転移を起こす^[3]ことから この物質の相転移機構を解明する研究がいくつも行われている。しかしながらも本物質は、相転移点で結晶が割れることから低温相の、結晶構造や電子構造について未解明の部分多い。ここで我々は、相転移近傍で生じる結晶の割れを最低限に留めるコーティング法を見出し、本物質の低温相の結晶構造を明らかにした。またこれまでに我々は、相転移を有する電荷移動錯体を用いて電界効果トランジスタを構築し、そのデバイス特性を観察することでその相転移の機構を明らかにしてきた。本研究では、本物質を半導体としたトランジスタを作製し、低温相の電子構造についても検討した。

【方法 (実験・理論)】

TMB-TCNQ の単結晶は、真空昇華法で精製した TMB と TCNQ を密封したガラスの中で昇華させる共昇華法によって作製した。

本物質のトランジスタは、単結晶上に、Ag を電極として蒸着させ、さらにその上に paryleneC を蒸着し、金ペーストでゲート電極を作りトランジスタを作製し、伝達特性を調べた。その測定方向は TMB-TCNQ の積層方向とした。また、単結晶に paryleneC を蒸着したサンプルを作製し、それを用いて X 線構造解析、誘電率測定を行った。誘電率測定では積層方向に交流電流を流した。

【結果・考察】

Table.1 に X 線構造解析によって得た相転移前(300 K)および、相転移後(190 K)の結晶パラメータを示した。また Fig.1 (赤:TCNQ、青:TMB)に低温相での結晶構造を示す。本物質は、相転移により空間群が中性相の $P_{21/c}$ からイオン性相の極性空間群である P_n へと変化することが明らかになった。また、分子間距離から、ドナーとアクセプターの二量化が示唆されている。さらに、TCNQ の C=C 結合の長さから電荷移動量(ρ)を求めると中性相では $\rho = 0.29$ 、イオン性相では $\rho = 0.42$ となった。本物質の低温相が極性空間群であることから誘電率測定を行ったところ、低い周波数において、相転移点の 200 K 近傍で誘電率が急上昇する強誘電性が期待される挙動が得られている。また、トランジスタの伝達特性は、相転移点よりはるか高温から電子由来の伝導が低下する挙動が見られ、相転移点近傍では、Mott 絶縁体に特徴的な移動度の低い ambipolar 的な挙動も観測された。

当日はこれらの結果と共に TMB-TCNQ の相転移近傍の電子構造についても詳細に議論する。

Table.1 TMB-TCNQ の結晶パラメータ

Temperature / K	300 K	190 K
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space Group	$P_{21/n}$	P_n
$a / \text{\AA}$	6.7264(4)	6.8615(6)
$b / \text{\AA}$	21.8323(13)	20.6083(18)
$c / \text{\AA}$	8.1052(5)	8.1694(7)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	100.2202(10)	97.4491(14)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{\AA}^3$	1171.39(12)	1145.44(17)
Z value	2	2
$\rho_{\text{calc}} / \text{g} / \text{cm}^3$	1.260	1.289
R_1	0.0486	0.0428
wR_2	0.1401	0.1124

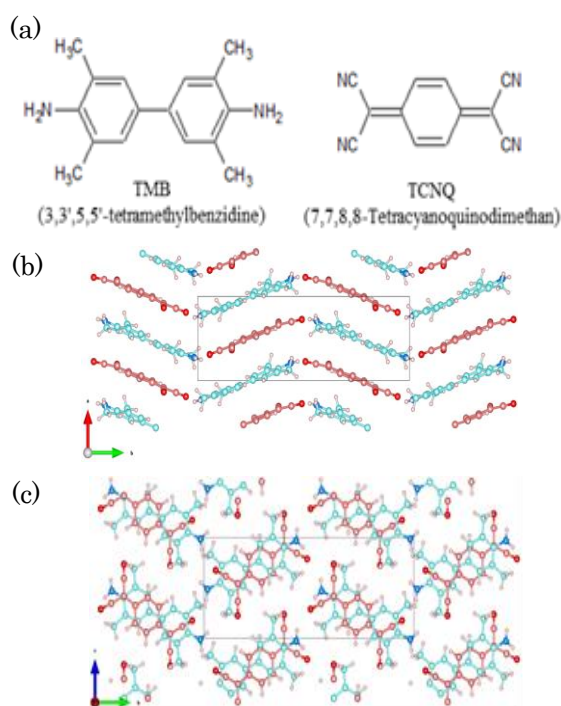


Fig.1 TMB-TCNQ の分子構造(a), 190K での c 軸投影図(b), a 軸投影図(c)

【参考文献】

- [1] J. B. Torrance, A. Girlando, J, et all, *Phys. Rev. Lett.*, 1981, **47**, 1747.
- [2] P. Garcia, S.Dahaoui, et all, *Faraday Discuss.*, 2007, **135**, 217
- [3] Y. Iwasa, T. Koda, et all, *Phys. Rev. B.*, 1990, **42**, 2374