

TTFとクロラニルを含む多様な有機半導体材料の開発

¹北大院・理, ²北大院・総化

○高橋 幸裕^{1,2}, 竹久 美佳², 田中 恵理², 原田 潤^{1,2}, 稲辺 保^{1,2}

Development of organic semiconductors including TTF and chloranil

○Yukihiro Takahashi¹, Mika Takehisa², Eri Tanaka², Jun Harada^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2}

¹ Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

² Graduate School of Chemical Science and Engineering, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Multi component charge transfer complexes were synthesized. Their all contained TTF molecule as donor and CA molecule as acceptor. Other donor or acceptor molecules were intercalated in the TTF-CA crystal lattice. Their resistivity were changed/controlled by the intercalated molecules. The range of their resistivity was 100 k Ω /cm to 10 MW/cm. They might be an useful semiconductive material group. Furthermore, some of them showed structural phase transition at low temperature. The mechanism of the phase transition and the physical properties were investigated.

【序】 電子供与性（ドナー）分子と電子受容性（アクセプター）分子を構成分子とする電荷移動錯体は、電磁気学的な機能を創製可能な有望な物質群として注目を集め精力的に研究が行われている。これまでにいくつもの（超）伝導や強磁性などの機能を有する電荷移動錯体を得られている。一般的に電荷移動錯体では、一对のドナー・アクセプター分子の電荷移動相互作用と結晶構造に起因した機能が発現する。では、複数のドナー分子とアクセプター分子が結晶内存在する多成分系の電荷移動錯体結晶を合成することは可能なのだろうか。またさらにそれらが多重の電荷移動相互作用を有し複雑な電子構造を得ることは可能なのだろうか。当研究室では、このような興味に基づき様々な分子を用いて多成分系の電荷移動錯体の合成を試みた。その結果、中性-イオン性相転移を示す典型物質であるテトラチアフルバレン(TTF)と p-クロラニルを含む多成分系の電荷移動錯体の合成に成功したのでそれらの構造および輸送特性について報告する。

電荷移動錯体 TTF-CA は、ドナーとアクセプターが face-to-face に積層する交互積層型の積層様式を持つ。この錯体は室温ではドナーからアクセプターへの電荷移動がない中性の状態であるが 81 K で電荷移動が生じた中性となる。この際構造相転移も生じ、イオン性相では極性空間群となる。このような相転移は中性-イオン性相転移と

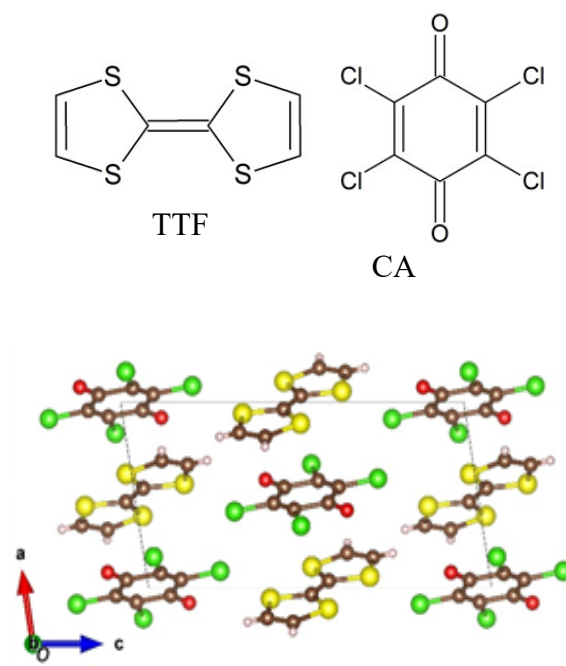


Fig. 1. Molecular structure of TTF and CA, and crystal structure of TTF-CA complex

呼ばれ、この相転移点近傍にて誘電異常、更にはこの温度以下で強誘電を示すことから基礎から応用まで幅広い分野で注目されている物質である(Fig. 1)[1]。

【方法 (実験・理論)】

本実験では、TTF, CA に Fig. 2 に示すような様々な分子を含むいくつかの結晶を共昇華法によって作製した。また結晶構造は X 線構造解析によって決定した。輸送特性は、直流 2 端子法で測定している。

【結果・考察】

Fig. 3 に本研究で得られた多成分系電荷移動錯体結晶の 1 例である (TTF)(perylene)(CA)₂ の結晶構造を示す。本物質は、*b* 軸方向に TTF と CA からなる交互積層カラム、*a* 軸方向に perylene と CA からなる交互積層カラムが成長している構造であった。この TTF と CA の積層カラムは、中性 - イオン性相転移を生じる TTF-CA とほぼ同様の積層様式を持っている。本物質の TTF と CA のカラムは、約 170 K で電荷移動量が 0.3 の中性状態から電荷移動量が 0.7 のイオン性状態へと転移することが低温の X 線構造解析により確かめられている。これを反映するように本物質の誘電率の温度依存性は、170K 近傍でピーク構造を有している(Fig. 4)。このように多成分系の電荷移動錯体においても TTF と CA からなるカラムは 2 成分系の TTF-CA 同様に中性-イオン性相転移が生じることが明らかになった。本講演では、その他の多成分系電荷移動錯体の構造とともに、輸送特性についても詳細に議論する。

【参考文献】

[1] K. Kobayashi, S. Horiuchi, R. Kumai, F. Kagawa, Y. Murakami, Y. Tokura, Phys. Rev.Lett, 108, 237601 (2012).

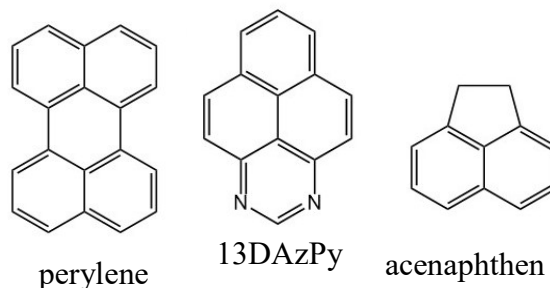


Fig. 2. Constituent Molecules

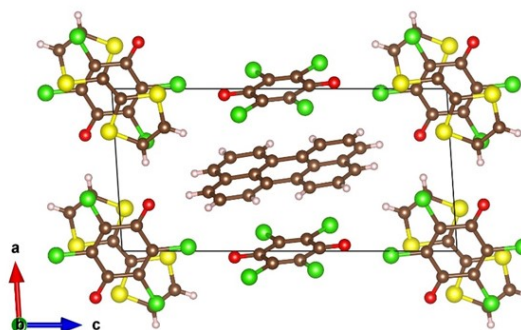


Fig. 3. Crystal structure of (TTF)(perylene)(CA)₂

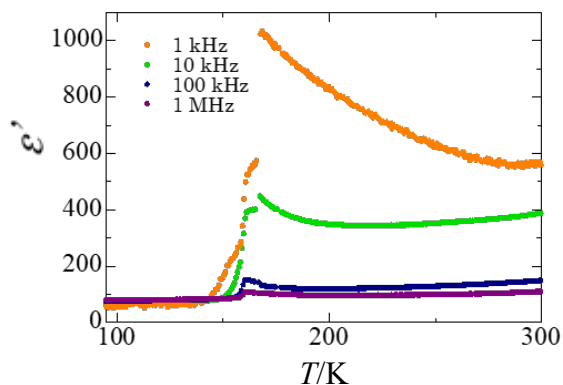


Fig. 4. Dielectric response of (TTF)(perylene)(CA)₂