

# 有機半導体結晶における非パイエルス型・ 中性・イオン性転移の研究

## Study on Non-Dimerized Neutral-Ionic Transition in an Organic Semiconducting Crystal

研究代表者 北海道大学 電子科学研究所 助教授 長谷川 達生  
Associate Professor, Research Institute for Electronic Science,  
Hokkaido University Tatsuo Hasegawa

Observation and characterization are reported on a neutral-ionic (NI) phase transition under pressure in (BEDT-TTF)(ClMeTCNQ), which is a mixed-stack charge-transfer (CT) compound with BEDT-TTF-based intercolumnar networks. We found that the NI transition becomes almost continuous without showing any anomaly, as to the electrical resistivity and dielectric properties at low temperature phase boundary. We discuss the origin of the observed peculiar electrical behaviors in terms of the effect of intercolumnar interaction associated with BEDT-TTF moieties.

### 1. 研究目的

多数の有機分子が凝集して形成される分子凝縮体では、構成要素である分子を様々に設計することで、無機物質には見られない顕著な電子機能を持った固体を得ることが可能である。中でも、電子供与性(D)と電子受容性(A)という、異種分子の組合せからなる有機電荷移動錯体は、超伝導体など多種多彩な伝導体群を与えることで知られるとともに、幾つかの半導性錯体において、分子性物質に特有の強い電子・格子相互作用や協力的電荷移動に基づく電子相転移を示し、基礎・応用両面から注目されている。

本研究では、二次元化した電子構造を持つ新しいタイプの有機半導体結晶を対象として、そこにおける中性・イオン性相転移の観測と、転移近傍における電気的特性を実験的に調べることを目的とした。中性・イオン性転移は、図1に示したD分子とA分子が交互に積層した錯体において見られ、各分子が中性で閉殻構造をとる状態と、

D・A間で電荷移動の生じたイオン化状態が基底状態として競合することに由来する現象である。特に、従来知られる中性・イオン性転移では、一次元的な強い交互系に特有の、スピン・パイエルスの格子二量化が深く関わっていることが知られる。本研究では、二次元的な相互作用を有するBEDT-TTF系分子を構成要素とした(BEDT-TTF)(ClMeTCNQ)交互積層型錯体を新たに設計・合成し、この錯体における中性・イオン性転移現象を詳細に調べた。特に、BEDT-TTF分子に由来した二次元的電子構造によってパイエルス型非磁性絶縁相が抑制されると考えられることから、そこでの中性・イオン性転移は、電荷の拮抗と磁氣的転移の性格を併せ持つ全く新しいタイプのものとなると期待される。

本研究において我々は、圧力下光学スペクトルの測定により、(BEDT-TTF)(ClMeTCNQ)が中性・イオン性転移を示すことを見出し、さらに、相転移近傍のキャリア運動の挙動を、電気抵抗と誘電率の温度依存性により詳細に調べた。

### 2. 研究経過

#### 2. 1. 方法

本研究で用いた(BEDT-TTF)(ClMeTCNQ)錯体単結晶は溶媒蒸発法により作製した。得られた結晶は、そのサイズが最大で1.6mm×1.6mm×12mmに達する非常に良質なものであった。圧力下における光吸収スペクトルの測定は、粉末試料を圧力媒体に分散させ、これをダイヤモンドアンビルセル中に充填して行った。圧力の値は、ダイヤモンドアンビルセル中でのルビー発光に

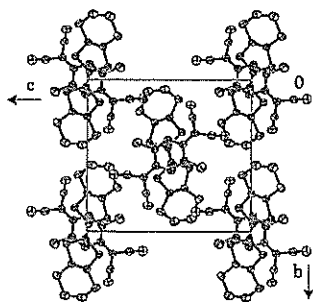


図1 (BEDT-TTF)(ClMeTCNQ)の結晶構造

よりモニターした。圧力下における電気抵抗、及び誘電率の測定は単結晶試料について行い、圧力の印加には油圧ピストンシリンダー型高压セルを用いた。誘電率の測定にはインピーダンス・アナライザーを用いた。

## 2. 2. 結果および考察

(BEDT-TTF)(ClMeTCNQ)錯体の分子内電荷移動励起は、近赤外から可視域の波長領域で観測される。この錯体に圧力を加えた状態で、吸収スペクトルを測定した結果を図2に示す。図に示すように、分子内電子励起スペクトルは0.7~1.0GPa程度の圧力印可によって大きな変化が見られた。1.0GPa以上の圧力ではそれ以上の変化は見られなかった。18,000 $\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収構造は圧力印可とともに消失し、代わりに12,000 $\text{cm}^{-1}$ 付近に新たな吸収構造が見られるようになった。

図2下に同型の結晶構造を持ったイオン性錯体である(BEDO-TTF)(Cl<sub>2</sub>TCNQ)錯体の吸収スペクトルを併せ示す。これらの比較により、圧力印可によるスペクトル構造の変化が、中性相からイオン性相への変化に由来したものであることが明らかになった。ここに見られる12,000 $\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収構造は、イオン化したBEDT-TTF系分子のHOMO-1からHOMOへの遷移に相当したBEDT-TTF陽イオン特有の吸収構造である。一方、25,000 $\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収構造は、1.0GPa程度の圧力印可によって、若干低エネルギー化することが確認された。

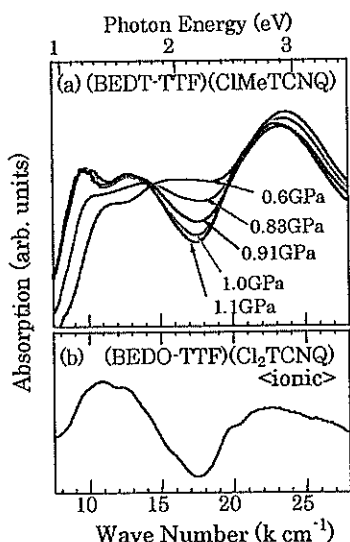


図2 圧力下可視光吸収スペクトル

さらに、圧力下における分子内振動スペクトルの測定を行った所、常温・1.0GPaの高压下において、光学禁制のAgモードが活性化することが分かった。このことから、中性相からイオン性相への変化に伴って、二量体化等の分子配列の対称性低下が生じていることが分かる。すなわち、少なくとも常温・1.0GPaにおける中性-イオン性転移では、BEDT-TTF分子によるカラム間相互作用導入の効果は十分ではないことが分かる。

次に、低温・高压下における中性-イオン性相転移近傍の物性変化の様子を、電気抵抗、及び誘電特性の挙動から調べた結果について述べる。(BEDT-TTF)(ClMeTCNQ)錯体単結晶の電気抵抗率は、常圧では約 $10^4 \Omega\text{cm}$ という比較的大きな値を示すが、圧力印可とともに顕著な減少を示す。図3に、常温における電気抵抗の圧力依存性を示す。図から分かるように、約1.0GPa程度の圧力印可では、抵抗率は常圧での値から約四桁以上減少し、 $10^{-1} \Omega\text{cm}$ という非常に低い抵抗率となった。このような、圧力印可による抵抗率の顕著な減少は、価数不安定性を示す物質に特有の非常に興味深い現象であることが知られている。さらに1.0GPa以上の圧力を印加すると、抵抗率は増大に転じた。光吸収スペクトルの測定結果を考慮合わせると、この抵抗極小が、中性-イオン性転移点に相当すると考えられる。

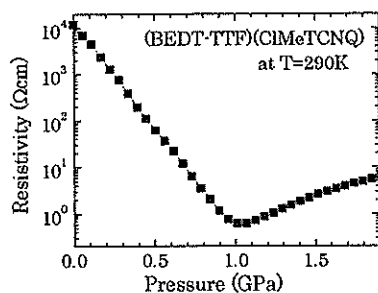


図3 室温における電気抵抗の圧力依存性

図4には、圧力一定のもとで抵抗の温度変化を測定した結果をまとめて示す。図では、温度の逆数に対して、抵抗の対数を描いたものを用いている(Arrhenius plot)。図に示した様に、全圧力・温度領域で、抵抗の温度依存性は活性化型の半導体的挙動を示すが、ある温度において、活性化エネルギーが明瞭な変化を示す抵抗異常が各圧力下において観測されている。これら抵抗異常が現れる温度を、圧力に対してプロットしたもの

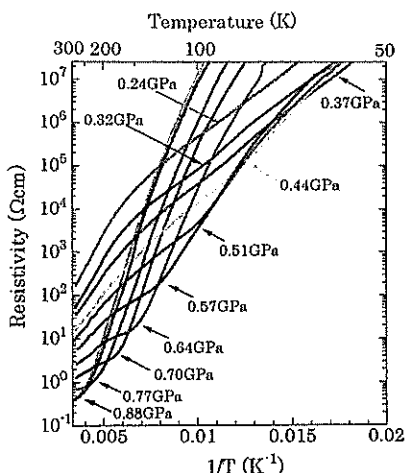


図4 各圧力下における電気抵抗の温度依存性

が図5である。ここに示した点は、各圧力下での中性-イオン性相転移温度を表したものであるから、この図は温度-圧力相図に相当し、この図上の点線よりも低圧・高温側は中性相、また高圧・低温側はイオン性相の領域である。図から、中性-イオン性相の相境界は、圧力減少とともに急激に低温へと向かい、相境界の低温極限は、約0.4-0.5 GPaの圧力下で実現することが分かった。さらに図4に示す抵抗の温度変化の様子から分かることは、抵抗異常を示す温度よりも低温側の活性化エネルギーが、圧力と共に際立った変化を示していることである。すなわち、0.88 GPa付近の高い圧力下では、電気伝導に関わる活性化エネルギーは約  $2,000 \text{ cm}^{-1}$  と大きな値を持つが、圧力の減少とともに、転移温度以下の活性化エネルギーは顕著に減少することが分かった。相境界の低温極限に相当した約0.44 GPaの圧力下では、中性相とイオン性相の活性化エネルギーの差はほとんど無くなり、そのために、相境界が低温に向かうに従って不明瞭となっていく様子が分かる。一方、中性相の活性化エネルギーには顕著な変化は観測されていない。

ここに見られた電気抵抗の振舞は、一次元性の強い中性-イオン性転移系の電気抵抗の挙動とは本質的に異なったものである。一次元性の強い中性-イオン性転移系としてこれまで詳細に調べられてきた(TTF)(CA)では、電気抵抗の転移近傍における変化は極めて顕著であり、転移点より高温では前駆現象を伴って抵抗が温度低下と共に急激に減少を示したあと、増加に転じることが明らかとなっている。

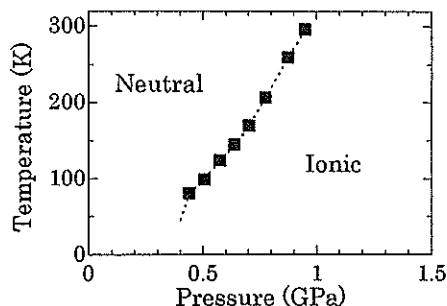


図5 (BEDT-TTF)(ClMeTCNQ)錯体の圧力-温度相図

(BEDT-TTF)(ClMeTCNQ)錯体における、これとの明瞭な相違は、BEDT-TTF分子導入による効果であることは明らかである。

さらに詳しく転移近傍の電気的挙動を調べるため、誘電率の温度依存性を圧力下で測定した。しかし各圧力において、誘電率の温度依存性の測定結果には、中性-イオン性転移付近で顕著な変化は観測されなかった。これもまた、転移近傍で顕著な変化が観測される(TTF)(CA)錯体とは対照的な挙動である。(BEDT-TTF)(ClMeTCNQ)錯体においては、50 K付近よりも高温側の誘電率は周波数依存性が非常に大きい一方で、50 K以下になると誘電率の値には周波数依存性がほとんどなくなり、一定の低い値に落ち着くことが分かった。これはこの温度付近では、電気伝導や誘電応答に寄与する電荷キャリアがほとんど存在しないことを意味している。図6に、0.05 GPa、0.32 GPa、及び0.55 GPaの圧力を印加し、低温に下げた状態において、様々な周波数で測定した誘電率の温度依存性の測定結果を示す。各圧力下における測定結果を見ると、低温領域では、いずれも誘電率は周波数にも温度にもほぼ依存しなくなっていることが分かる。図5に示した圧力-温度相図から分かるように、この様子は中性相、イオン性相いずれの基底状態でも同様であることが見て取れる。しかしまた、これらの図の比較から分かるように、低温限界での誘電率の収束値は、中性-イオン性相転移の低温極限に最も近い0.32 GPa付近において顕著な増大を示していることが分かる。

上記得られた電気抵抗と誘電率の測定結果から、(BEDT-TTF)(ClMeTCNQ)の中性-イオン性相転移境界近傍の電気的挙動は、従来知られる一次元性の強い(TTF)(CA)錯体の電気的挙動とは本質的に異なったものであり、

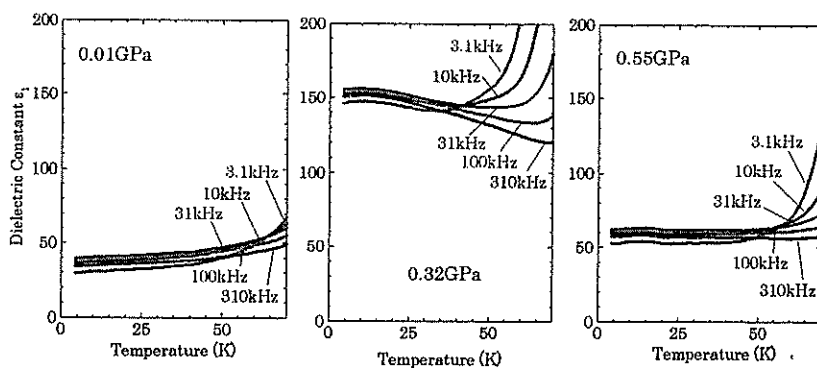


図6 低温領域における誘電率の温度依存性

- 1) 相転移とともに電気抵抗に現れる抵抗異常が低温の相境界に向かい消失してゆくこと、
- 2) 誘電率は低温領域で周波数・温度に依存しなくなる一方で、低温限界の収束値が相境界近傍で大きく増大すること

等の顕著な特性が明らかになった。これらの挙動は、(BEDT-TTF)(ClMeTCNQ)における中性相からイオン性相への転移が「連続的な」ものであることを示している。詳しい議論は右記の論文に譲るが、この系の中性・イオン性相境界近傍における特異な電気的挙動は、BEDT-TTF分子が有する二次元的相互作用に由来したものであり、特に低温限界では、外部印加電場による、中性状態とイオン性状態の間の量子的な重なり合わせが関与したものであると考えている。

### 3. 研究成果

二次元的電子構造を持つ(BEDT-TTF)·(ClMeTCNQ)錯体が、高圧・低温下で中性・イオン性転移を示すことを光学スペクトルの測定により見出した。また、電気抵抗の温度依存性に現れる抵抗異常をもとに、この錯体の圧力・温度抵抗図を作製することに成功した。さらに、電気抵抗と誘電率の温度依存性の測定結果をもとに、転移とともに電気抵抗に現れる抵抗異常が低温の相境界に向かって消失してゆくこと、また誘電率は低温領域で周波数・温度に依存しなくなる一方で、誘電率の低温限界の収束値が相境界近傍で顕著な増大を示すこと等の、相境界近傍における特異な電気的特性を明らかにすることが出来た。これらは、従来知られる一次元的強い(TTF)(CA)錯体の電気的挙動とは本質的に異なったものであり、中性相からイオン性相への「連続的」変化

がこれらの錯体において実現したことが明らかになった。

### 4. 今後の課題と発展

上記の電気特性測定では、低温限界近傍の相境界にをまたぐ中性・イオン性相転移が、分子配列の対称性変化を伴うかどうかは明らかではない。これらの構造的特徴を明らかにするために、低温・高圧下において、錯体の構造変化をX線・中性子構造解析に取り組む必要がある。また、分子が開殻構造を取るイオン性相の磁気的特性を低温・高圧下において詳細に調べることで、この転移の特徴がより明らかになると考えられる。

### 5. 発表論文リスト

- ① T. Hasegawa et al., "Mixed-stack organic charge-transfer complexes with intercolumnar networks", *Phys. Rev. B* 62, 10059 (2000).
- ② T. Hasegawa et al., "Neutral-ionic phase transition of (BEDT-TTF)(ClMeTCNQ) under pressure", *Phys. Rev. B* in press.
- ③ T. Hasegawa et al., "Symmetry-invariant spin-lattice phase transition in quasi-one-dimensional spin system of (BEDO-TTF)(Cl2TCNQ)" (投稿中)
- ④ T. Hasegawa et al., "Temperature-independent dielectric properties of in the vicinity of neutral-ionic phase transition of (BEDT-TTF)(ClMeTCNQ)" (投稿準備中)