

有機電荷移動錯体の中性-イオン性相転移制御

Control of Neutral-Ionic Phase Properties in Organic Charge-Transfer Compounds

青木 伸也
S. Aoki

中山 俊夫
T. Nakayama

有機分子の特長である 1 分子レベルの機能性や分子設計の自由度を生かし、かつ有機結晶に固有の物性を利用した新規な分子デバイスの実現が期待されている。われわれはドナー性分子とアクセプター性分子とからなる電荷移動錯体結晶に特有の中性-イオン性相転移現象に注目し、これを電場制御することで転移に伴う光・電気物性の変化を表示素子や光スイッチング素子へ応用することを目ざしている。中性-イオン性転移を電場で起こすためには錯体結晶の相状態のエネルギーをあらかじめ 0.1 電子ボルト (eV) の精度で制御する必要があるが、2 種類のドナー性分子またはアクセプター性分子を含む 3 元系錯体混晶を用いることによってこの制御が可能になった。

There is growing interest in the realization of "molecular electronic devices." As a model of novel device-function of molecular origin, we have been paying close attention to temperature- or pressure-induced neutral-ionic phase transitions in organic charge-transfer crystals that cause various major changes in their optical and electronic properties. Our objective is the control of such phase transitions by the electrostatic field, and the application of the field-induced transitions to display systems and optical switching devices.

In this paper we present distinct evidence concerning the control of the neutral-ionic phase of these crystals by ternary alloying of the constituent molecules.

1 まえがき

有機発光 (EL) 素子や有機薄膜トランジスタ (TFT) など有機分子薄膜を利用した機能素子の開発が各所で進められている。これらの素子はすでに無機半導体などで知られている素子機能を有機材料で実現することにより、低コスト性、低プロセス負荷をねらったものといえる。

一方、有機分子・有機固体に固有の物性を動作原理とする新規な分子デバイスに関する研究例は少ない。われわれはそのような素子動作原理として、ドナー性分子 (D 分子) とアクセプター性分子 (A 分子) とからなる電荷移動錯体 (DA 錯体) 結晶における中性-イオン性相転移 (NI 転移) (図 1) に注目している。NI 転移は温度や圧力の変化によって起こり、転移による電子状態の変化や電気分極の発生によって、錯体の色や誘電特性が大きく急峻(しゅん)に変化することが知られている。われわれはこの転移が外部電場で駆動できる可能性をもつことに着目し、その電場駆動の実証と、新規な表示素子や光スイッチング素子への応用を目指して研究を進めている。

NI 転移を電場で起こすためには錯体結晶の相状態のエネルギーをあらかじめ精密に制御する必要がある。ここではそのための技術として、錯体結晶に異種の D 分子あるいは A 分子を導入して 3 元系の混晶を形成する方法によって、錯体結晶のエネルギー制御を検討した結果について述べる。

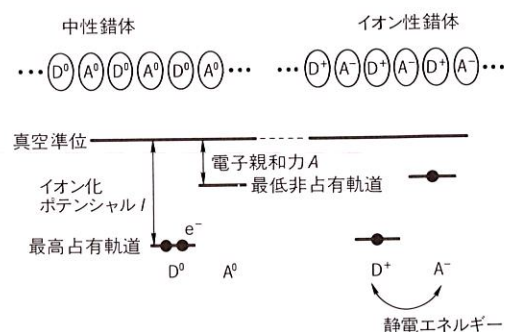


図 1. DA 錯体結晶における電子配置 中性結晶は D 分子の最高占有軌道に 2 個の電子が詰まった閉殻系。イオン性結晶は D 分子の最高占有軌道から A 分子の最低非占有軌道へ電子が 1 個移動した開殻系。

Electron configurations in DA complexes

2 DA 錯体結晶の NI 転移とその電場駆動のための条件

DA 錯体結晶は平板状の D 分子、A 分子が互いに分子面を向かい合わせて交互に一次元的に配列した“カラム”から構成されており、D 分子から A 分子へと電子移動したイオン性結晶と、電子移動していない中性結晶とに大別される (図 1)。結晶がイオン性となるか中性となるかは、D 分子から A 分子への電子移動に要するエネルギーと、イオン化によって得られる静電エネルギーとのバランスによって

決まる(イオン結晶モデル)。前者はD分子のイオン化ポテンシャル I 、A分子の電子親和力 A により $(I-A)$ となり、後者はイオン結晶のマードルングエネルギー M (DA ペア当たり) となる。錯体のイオン性状態と中性状態とのエネルギー差を $E_i - E_N$ (DA ペア当たり) とすると、

$$E_i - E_N = (I - A) - |M| \equiv \Delta \quad (1)$$

と表わされる。 $\Delta > 0$ のとき中性状態が安定となり、 $\Delta < 0$ のときイオン性状態が安定となる。

$|M|$ は錯体の種類によらず 4eV 程度の値をとるが、 $(I-A)$ は有機分子の I 、 A が大きく変えられることを反映して 2~7 eV と広範囲の値をとりうる。このため、分子の種類によってイオン性にも中性にもなりうるどころが、無機のイオン結晶と大きく異なる点である。

さらに、 $(I-A)$ と $|M|$ とが拮(きつ)抗する中性結晶では、冷却や加圧によってイオン性結晶へと相転移するものが存在する。これは結晶格子の収縮により $|M|$ が増大する結果、 $(I-A)$ 項を上まわるためである。これが中性-イオン性転移 (NI 転移) である⁽¹⁾。

NI 転移を起こすと分子のイオン化により錯体の色が変化する。また、電気分極の発生により強誘電体または反強誘電体となる。われわれは転移を電場印加によって起こすことを可能とすることで、転移に伴う物性変化を素子機能として応用することを目指している。

電場印加によって中性結晶からイオン性結晶への NI 転移を起こすためには次のような条件が必要となる。中性結晶 ($\Delta > 0$) に電場 E を印加すると、電場による安定化エネルギーの項が加わり、

$$E_i - E_N = \Delta - eEd \quad (2)$$

となる。 d は隣り合う D, A 分子の分子間距離を表わし、0.3 nm 程度の値をとる。錯体に印加できる電場は絶縁耐圧を考慮すると 10^8 V/m のオーダーと考えられ、 $E = 3 \times 10^8$ V/m のとき $eEd \cong 0.1$ eV となる。このことから、電場印加によって $E_i - E_N < 0$ (イオン性) とするためには、 Δ が大きくとも 0.1 eV 程度の中性錯体を用いる必要がある。

現実の三次元結晶構造に対して、イオン結晶モデルに基づいて電場印加時の電荷配置のシミュレーションをより精密に行った。その結果、 1×10^8 V/m 程度の印加電場が必要なこと、材料系に関しては $\Delta < 0.05$ eV を満たす中性錯体を用いる必要があることが明らかになった⁽²⁾。

材料系に関する条件についていえば、これは冷却によって NI 転移を起こす(温度誘起 NI 転移を起こす)錯体を用いる必要があることを示している。しかし温度誘起 NI 転移が報告されている錯体はわずか 3 種類であり^{(3),(4),(5)}、既存の錯体でこの条件を満たすものはきわめて少ない。したがって、分子の合成や化学修飾によって I , A を調整して Δ の小

さい新規錯体を探索する一方で、 Δ の値を人為的に制御する方法を検討する必要がある。ここでは、錯体結晶に異種のドナー分子またはアクセプター分子を導入した混晶を用いて Δ を制御する可能性を検討した。

3 NI 相状態に対する混晶化の効果

前述のイオン結晶モデルによれば、 $(I-A)$ 項と静電エネルギー項 ($-|M|$) との和により錯体結晶のイオン化が決まっている(1式)。ここで、静電エネルギーは結晶中のすべてのイオンの寄与を含むマードルングエネルギーであり、 $|M|$ 値 (4eV 程度) のうち 1eV 程度が目にする DA ペア以外の周囲のイオンの寄与となっている。このため結晶中の DA ペアのイオン化は、静電エネルギー項を通じて周囲の分子の影響も受けることになる。この状況では、錯体結晶中にドナー性またはアクセプター性の異なる異種分子を導入した場合に、異種分子の周りで $(I-A)$ 項と静電エネルギー項のバランスがくずれ、母体結晶と異なる電荷配置をとることが可能となる。

例えば図 2 のように、中性錯体結晶中にイオン性錯体結晶の構成要素である (D_iA_i) ペアを導入した場合を考える。 (D_iA_i) ペアは周囲の中性 DA 分子をイオン化しようとし、逆に周囲の中性 DA 分子は (D_iA_i) ペアを中性化しようとする(これは異種分子のまわりでは母体分子、異種分子の $(I-A)$ 項と静電エネルギー項との和が最小となるように電荷配置が決まるためである)。



図 2. 中性結晶中にイオン性結晶の構成分子が導入された場合 (D_iA_i) ペアは周囲の母体分子 (DA) をイオン化しようとし、母体分子は (D_iA_i) ペアを中性化しようとする。

lonicity changes in neutral crystal doped with D_iA_i pair

したがって、母体結晶に $(I-A)$ 値の異なる異種分子を逐次導入することにより、中性母体結晶をイオン性に変えることや、逆にイオン性母体結晶を中性に変えることが可能になると考えられる。このような効果を調べるため、温度誘起 NI 転移を起こす錯体結晶に異種分子を導入したときの転移特性の変化を測定した。

パラフェニレンジアミン骨格の D 分子と、ジシアノキノジイミン骨格の A 分子とからなる錯体を用いた(図 3)。このうち ClMePD-DMeDCNQi 錯体は温度誘起 NI 転移を起

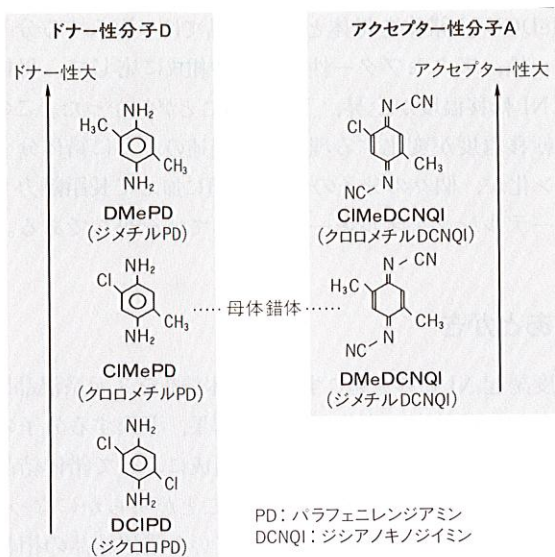


図3. 実験に用いたD分子とA分子の化学式と略号
メチル(Me)基はドナー性を強め、アクセプター性を弱める。Cl原子はドナー性を弱め、アクセプター性を強める。

Molecular structures of employed D and A molecules

こすことをわれわれが新たに見いだしたものである。図4にこの錯体の可視吸収スペクトルを示す。100 KでDMeDCNQI⁻イオンの分子内電子遷移に対応する吸収(図4中のA)が現れていることから、錯体がイオン化していることがわかる。この可視吸収スペクトルおよび赤外吸収スペクトルの温度依存性から転移温度は200 Kであることがわかった。

ClMePD-DMeDCNQIを母体錯体とし、異種のドナー分

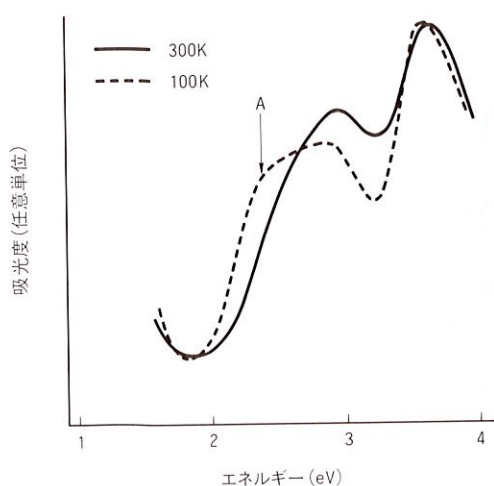


図4. ClMePD-DMeDCNQI 錯体の可視吸収スペクトル 図中AがDMeDCNQI⁻イオンの分子内遷移に対応する吸収であり、100 Kで錯体がイオン性であることを示す。

Visible absorption spectra of ClMePD-DMeDCNQI

子D₁またはアクセプター分子A₁を導入した(D)_{1-x}(D₁)_xA型あるいはD(A)_{1-x}(A₁)_x型の混晶を溶液から成長させた。図3に示すD分子、A分子の組合せからなる錯体は互いに結晶構造が類似しており、xの広い範囲で混晶(固溶体)を形成した。これらのD分子、A分子はそれぞれ置換基がメチル基、Cl原子と異なるだけであり、分子の占有体積がほぼ同じのために容易に混晶を形成するものと考えられる。混晶における母体錯体種のNI転移特性を測定し、転移に対する混晶化の効果を調べた。

ClMePDよりドナー性が強い(イオン化ポテンシャルが0.2 eV小さい)DMePDを導入した混晶(ClMePD)_{1-x}(DMePD)_x-DMeDCNQI(x ≤ 0.27)の場合のNI転移特性を図5に示す。ここで、錯体のイオン化はD分子からA分子への電荷移動量ρ(D⁺A⁻)で表わされ、分子内振動の振動数変化(赤外吸収スペクトル)から見積もることができる(現実の錯体ではD分子とA分子との間の軌道の重なりによってρは必ずしも0または1の整数値とはならないが、軌道の重なりは小さいため、ρが0に近い“中性錯体”とρが1に近い“イオン性錯体”とに大別される)。

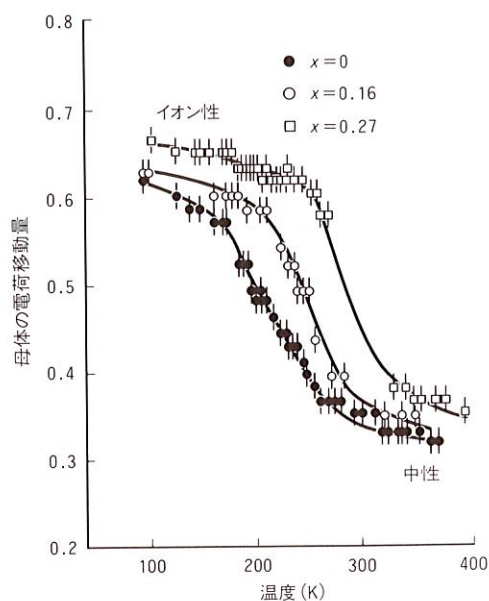


図5. 混晶(ClMePD)_{1-x}(DMePD)_x-DMeDCNQIのNI転移特性
強いドナーDMePDを導入した場合の、ClMePD-DMeDCNQIの電荷移動量の温度依存性。DMePDの組成xに応じて、ClMePD-DMeDCNQIのNI転移温度が200 K(x=0)から250 K(x=0.16)、300 K(x=0.27)へと上昇した。

NI transition in mixed crystals (1)

図5で母体錯体だけ(x=0)の場合には冷却により200 K前後でρ=0.3(中性)からρ=0.6(イオン性)へと転移する。混晶の場合には導入するDMePDの組成xが0.16、0.27と増加するにつれて、母体の転移温度が室温付近にま

で上昇する。これは母体の(室温における) Δ が小さくなることを示している。室温から転移温度 ($x=0$ では 200 K) までの冷却に伴う格子収縮によるマーデルングエネルギー $|M|$ の増加分が、室温における Δ に相当するからである。

また異種 A 分子を導入した例として、DMeDCNQI よりアクセプター性が強い(電子親和力が 0.2 eV 大きい) CIMEPD-CNQI を用いた混晶 CIMEPD-(DMeDCNQI) $_{1-x}$ (CIMEDCNQI) $_x$ の場合にも、図 5 と同様の転移温度の上昇が観測された。

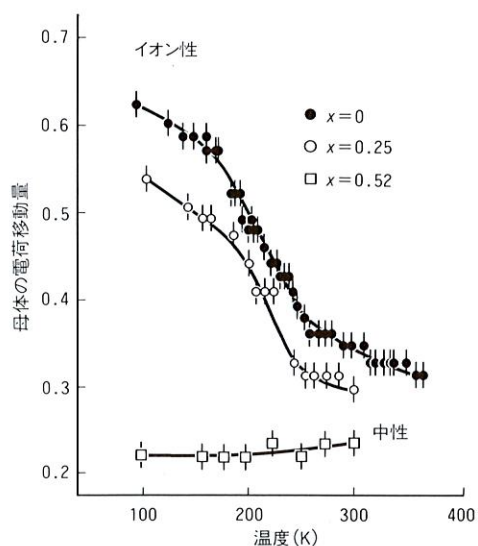


図 6. 混晶 (CIMEPD) $_{1-x}$ (DCIPD) $_x$ -DMeDCNQI の NI 転移特性
弱いドナー DCIPD を導入した場合の、CIMEPD-DMeDCNQI の電荷移動量の温度依存性。DCIPD の組成 x に応じて、 $x=0.25$ では 200 K 以下で電荷移動量が増加しにくくなり、 $x=0.52$ では 200 K 以下でも電荷移動量が増加しなくなった。

NI transition in mixed crystals (2)

図 6 に CIMEPD よりドナー性が弱い(イオン化ポテンシャルが 0.2 eV 大きい) DCIPD を導入した混晶 (CIMEPD) $_{1-x}$ (DCIPD) $_x$ -DMeDCNQI ($x \leq 0.52$) の場合について示す。 $x=0.25$ では電荷移動量が増加する温度領域が低温側に広がる。また $x=0.52$ では母体は 100 K の低温でもイオン化しなくなる。これらの結果は混晶化によって転移温度が下降したことを示しており、(室温における) Δ が大きくなったことを示していると考えられる。

以上のように 200 K で温度誘起 NI 転移を起こす CIMEPD

-DMeDCNQI 錯体を母体とした混晶では、導入する分子のドナー性、アクセプター性の強弱や組成に応じて、母体錯体の NI 転移温度が上昇、下降することがわかった。このように転移温度が変化する理由は、前述のように錯体分子のイオン化が、個々の分子の ($I-A$) 項に加えて長距離力であるマーデルングエネルギーに依存しているからである。

4 あとがき

温度誘起 NI 転移を起こす DA 錯体結晶を 3 元系混晶にしたときの転移温度の変化を調べた結果、導入する分子のドナー性、アクセプター性の強さや組成によって錯体結晶の中性-イオン性相状態を制御できることが明らかになった。これにより従来、材料種に依存していた錯体結晶の相状態のエネルギーを精密に制御できるようになり、NI 転移を電場で駆動するための材料選択の幅が大きく広がった。今後はエネルギーが制御された錯体混晶を薄膜にして、 10^6 V/m 以上の強電場を印加する方法を確立することによって、電場誘起 NI 転移の実証に取り組む。

文 献

- (1) 十倉好紀, 他: 有機電荷移動錯体の中性-イオン性転移, 固体物理 21, 11, pp.779-793 (1986)
- (2) S. Tanaka, et al: Effects of electrostatic field on the phase properties of mixed-stack organic charge-transfer compounds, Phys. Rev., B52, 3, pp.1549-1565 (1995)
- (3) J. B. Torrance, et al: Anomalous Nature of Neutral-to-Ionic Phase Transition in Tetrathiafulvalene-Chloranil, Phys. Rev. Lett., 47, 24, pp.1747-1750 (1981)
- (4) Y. Iwasa, et al: Temperature-induced neutral-ionic transition in tetramethylbenzidine-tetracyanoquinodimethane (TMB-TCNQ), Phys. Rev., B42, 4, pp.2374-2377 (1990)
- (5) S. Aoki, et al: Temperature-induced neutral-ionic transition in dimethyltetrathiafulvalene-p-chloranil, Phys. Rev., B48, 1, pp.626-629 (1993)



青木 伸也 Shinya Aoki

研究開発センター 基礎研究所研究主務。
有機分子デバイスの研究開発に従事。応用物理学会, 日本物理学会会員。
Advanced Research Lab.



中山 俊夫 Toshio Nakayama

研究開発センター 基礎研究所主任研究員。
有機分子デバイスの研究開発に従事。応用物理学会, 日本物理学会会員。
Advanced Research Lab.