

別紙 4

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 Structural phase transitions of organic conductors
induced by applied current

(電流による有機導電体結晶の構造・物性転移の解明及び制御)

氏 名 殿内 大輝

論 文 内 容 の 要 旨

物質の相転移は基本的な物理学的現象であるが、近年、さまざまな類縁体を合成できる有機結晶において、相転移に伴う物性変化に注目した研究が行われている。この論文では、電流の印加によって引き起こされる有機導電体結晶の構造相転移と、それに伴う物理的性質の変化について検討した。

本論文は5つの章からなり、第1章では、本研究の背景として、有機半導体がエレクトロニクス材料として実用化されている現状を述べた上で、有機導電体の構造・電子構造上の特徴、それに基づく相転移現象、および、有機結晶の相転移を通じて様々な物性を制御する研究について概観し、本研究の目的を示すとともに、本論文の構成を記述した。

第2章では、世界初の有機合成金属として知られる TTF-TCNQ において、負性微分抵抗 (NDR) が発現することを発見したのを契機として、電流による相転移の制御へと至る道筋を記述した。TTF-TCNQ における非線形的な導電特性は報告されていたものの、電流の増加に対して電圧が減少する NDR は報告されておらず、新たな性質として詳細に検討を行った。NDR はパイエルス転移が生じる 53 K 以下の測定温度範囲全体で観察されたが、NDR を含む電場-電流密度曲線に3つの変曲点が現れ、この変曲点が異なる温度でも同じ伝導度に対応し、TTF-TCNQ に報告されている 53、49、および 38K の3つの相転移点における伝導度と一致することが見出された。パイエルス転移は一次元的な π 共役系の積層構造の周期を歪ませることにより電子系のエネルギーを安定化させることで生じるが、その安定化された電荷の位置を電流によって強制的に動かすことで格子のひずみが解消され、相転移前の高伝導状態に戻ることが負性微分抵抗の原因であり、熱励起だけでなく電流印加を通じたキャリア密度の変化によっても相状態が変化することが明らかになった。同様の低次元電子構造を持つ有機導電体結晶一般に適用できる制御手法として期待される。

第3章及び第4章では、第2章で得られた有機導電体結晶における電流誘起相転移の知見を活かし、シクロファン型の TTF 系ドナー分子 TBC3 のイオンラジカル塩である TBC3·Br·TCE₂ が 170K で示す単結晶から単結晶への構造相転移に及ぼす電流の影響を調べた。

第3章では、この相転移に伴う結晶構造と物性の変化を詳細に検討した。TBC3 は 2 つの TTF 骨格が直交するように 4 本のアルキル鎖によって連結された構造を持ち、TTF 骨格の配向やアルキル鎖の配座に大きな自由度を持っている。イオンラジカル塩である TBC3·Br·TCE₂ においては、TBC3 分子上の 2 つの TTF 骨格が隣接分子間で互いに平行に重なり合うことで、らせん状の積層構造を形成する。イオンラジカル塩中では、TBC3 分子の 2 つの TTF 骨格は高温相においては両方とも平面的構造をとるが、低温相では一方が大きく屈曲し、それに伴い直交する等価な結晶軸が非等価となり、正方晶系から単斜晶系へと結晶系が変化する。この高温相から低温相への変化において電気伝導度は約 10 倍に上昇し、磁化率が約 1/2 に低下するなど、顕著な物性の変化が観察される。精密な構造解析の結果をもとに各相における TTF 骨格上の電荷分布を見積もったところ、高温相では TBC3 分子の一方の TTF 骨格上に正電荷が局在する不均化構造をとるのに対し、低温相では分子の変形に伴い分子間相互作用が増大しただけでなく、高温相同様の電荷分布状態を保った分子と反対側の TTF 骨格に電荷が移った分子の 2 種類に分かれることが明らかとなり、相転移に伴う導電特性や磁気物性の変化を統一的に説明することに成功した。また、交流インピーダンスの測定から分子運動のダイナミクスに依存する成分を抽出することで、相転移に伴う溶媒分子やアルキル鎖の配座の変化との関係を明らかにした。さらに、高温相から低温相への相転移が、印加する電流によって加速されるという、一見常識と反する現象を見出し、相転移速度の温度変化の測定を通じて作成したエネルギー状態図に基づき、ジュール熱ではなく電流による電子的効果によるものと結論づけた。

第4章においては、TBC3·Br·TCE₂ 結晶の対称性が低下する低温相において、交差する 2 つの結晶軸の一方に大きな電流を印加することで、電流を印加した経路の抵抗を低下させるとともにもう一方の経路の抵抗率を上昇させ、電流の経路を切り替えることが可能な、従来とは異なる新しい動作機構を備えた能動素子の動作の実証に成功した。この動作における抵抗の変化率は最大 14% であり、大きな電流を流す結晶軸を入れ替えることで何度でも繰り返すことが出来た。TBC3·Br·TCE₂ の低温相では、高温相で等価な結晶軸が非等価となることで、それぞれの方向の抵抗にも大きな異方性が現れることが第3章で明らかになっているが、高温相では等価であるため変化の方向が 2 方向にランダムに分かれ、実際の結晶中では軸方向が異なるドメインが 2:1 で分布するモザイク状態となっている。一方の軸に直流電流を印加しながら、同時にもう一方の軸の抵抗を交流法を用いて測定することにより、電流を印加した経路の構造がより低い抵抗を持つ構造に変換される機構を支持する結果を得た。この系では結晶内の分子が個別に外部刺激に応答し、分子間相互作用を通じて集団としての物性・機能を発現することから、分子集積回路のモデルの一つとみなすことができる。

第5章では、本研究結果をまとめ、このような直交経路型の分子集積回路に関する将来展望について記述した。本研究を通じた電流による相転移の発見とそのメカニズムの理解は、有機結晶を基盤とした機能化学のさらなる発展に寄与すると期待される。