

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

氏 名 殿 内 大 輝

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)

### 論文審査担当者

主 査 名古屋大学大学院理学研究科 教授 理学博士 阿波賀 邦夫

委 員 名古屋大学大学院理学研究科 教授 博士(工学) 菱川 明栄

委 員 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所 教授

博士(工学) 柳井 毅

委 員 名古屋大学大学院理学研究科 准教授 博士(工学) 北浦 良

委 員 名古屋大学大学院工学研究科 教授 博士(工学) 岸田 英夫

## 論文審査の結果の要旨

別紙 1 - 2

近年、有機半導体や有機金属の研究が発展し、有機エレクトロニクスへの応用も実現されている。このような有機導電体の特徴として、強い電子-格子相互作用や電子-電子相互作用を反映した、伝導挙動が大きく変化する様々な構造相転移が知られている。本論文では、有機導電体の結晶において、構造相転移とそれに伴う固体電子物性が、印加される電流によって影響を受けることを見出したことを契機として、そのメカニズムを明らかにするとともに、積極的に物性制御する研究が行われた。

世界初の有機合成金属として知られる TTF-TCNQ の結晶においては、 $\pi$  共役系の積層様式が一次元的であるため、格子変形とともに絶縁化するパイエルズ転移が知られている。さらにこの低温絶縁相においては、TTF および TCNQ 鎖上に電荷秩序状態 (CDW) が温度変化とともに逐次的に出現し変化する 3 相の存在が知られている。本研究では、低温相において電流の増加に対して電圧が減少する負性微分抵抗の存在を発見するとともに、その温度依存性が詳細に検討された。その結果、各温度の電流-電圧曲線の変曲点の位置が、TTF-TCNQ の低温 CDW 3 相間の相転移時の電気伝導度と一致することが分かり、これから、電流誘起によって CDW 状態に影響を与え、その間の転移を誘起したとの解釈を提出した。

次に、2 次元的な伝導経路をもつ  $\text{TBC3} \cdot \text{Br} \cdot \text{TCE}_2$  の単結晶の研究を行った。TBC3 は 2 枚の TTF 平面を直交させながら重ねたような構造をもつシクロファン型分子で、この系は、 $\text{Br}^-$  を対イオン、TCE を結晶溶媒とするラジカル塩である。高温相の構造は正方晶系に属し、分子内で直交した 2 枚の TTF 骨格が、それぞれ異なる隣接分子と相互作用して、a 軸と b 軸方向に直交する等価な 1 次元伝導経路をもっている。170 K 以下の低温相は単斜晶系に属し、高温相の a 軸と b 軸が非等価となるモザイク結晶に相転移する。本研究では、この結晶の相転移に関する精密構造解析と物性測定、理論計算を基に、各 TTF 骨格上の電荷密度などを正確に見積り、低温相の構造が 2 構造の平均構造であることを明らかにした。その上で、低温相における伝導度の顕著な増加と、磁化率の半減に対する半定量的な解釈を提案した。さらに本研究では伝導度測定を進め、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た。相転移速度の温度変化から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の電子的効果によるものと結論づけた。最後に、電流による物性制御が試みられた。すなわち、低温相では、高温相で等価な直交する 2 つの結晶軸が非等価となり、電気抵抗にも大きな異方性が現れるが、この低温相において、交差する 2 つの結晶軸の一方に大きな電流を流すことで、伝導容易軸を制御する研究を行った。その結果、電流を流した経路の抵抗が、電流を流す程に下がる一方で、直交するもう一方の抵抗率が上昇し、電流の流れやすい経路が切り替わる能動的な動作機構の実証に成功した。この動作によ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できる。さらに、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によって測定することによっても、この効果を確認した。このような動作は、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、新たな分子集積回路のモデルの一つとして提案されている。

以上、複数の有機導電体の結晶において、電流の印加によって相状態が変化することを見出すとともに、多くの実験データからそのメカニズムを詳細に検討し、さらに新たな動作機構を提案した。これにより、申請者は博士 (理学) の学位を授与される資格があるものと認められる。