

2P048

交差シクロファン型ドナー・イオンラジカル塩における構造・物性変化の電流による誘導

(¹名大院理・²名大物国セ・³神奈川大理)○殿内大輝¹・松下未知雄¹・阿波賀邦夫^{1,2}・菅原正³

Structural and physical-property modifications of ion radical salts of a cyclophane donor induced by current loading. (^{1,2}Nagoya Univ., ³Kanagawa Univ.)

○Daiki Tonouchi¹・Michio M. Matsushita¹・Kunio Awaga^{1,2}・Tadashi Sugawara³

【序】有機導電体の結晶において、分子の自由度に基づき、外部からの刺激に対応して個々の分子の構造が変形し、それによって導電性や磁性などの電子物性が変化する系が構築できれば興味深い。2つの TTF 骨格が互いに直交するように4本のアルキル鎖で固定された交差シクロファン型ドナー TBC3 のイオンラジカル結晶 (TBC3·Br·TCE₂) においては、室温付近ではいずれも平面的構造である分子の上下の2つのドナーユニットの一方が、170K 以下で大きく曲がり、四方晶系から単斜晶系に構造相転移を起こすとともに、電気伝導度の上昇や磁化率の減少を示すことが報告されている^[1]。今回、この系において、構造転移の電流による制御を試みたので報告する。

【実験】イオンラジカル結晶 (TBC3·Br·TCE₂) は TBC3 を n-Bu₄N·Br の 1,1,2-Trichloroethane 溶液中で定電流電解することによって得た。得られた結晶の a、b 軸方向に直交するようにして二組の金電極を金ペーストを用いて取り付け、測定に用いた(図 2)。作製した試料をクライオスタット (Quantum Design 社製 PPMS) に導入し、ADVANTEST 社製 R6245 を用いて電流印加—電圧測定及び、電圧印加—電流測定を行った。

【結果と考察】200K から 120K の範囲における抵抗の温度変化を測定した結果、基本的に温度の低下とともに抵抗が増大する熱活性型の挙動を示すものの、170K 付近の相転移温度以下で、約 1 桁の抵抗減少がみられた。この際、温度の昇降で大きなヒステリシスと、掃引速度に依存する挙動が観察された(図 3)。また、急冷すると高温相を保持した過冷却状態となった。これらの結果は報告されている挙動と一致した。抵抗の温度変化から電気伝導の活性化エネルギーを求めたところ、高温相では a 軸方向、b 軸方向ともに 0.24eV となった。これに対し、低

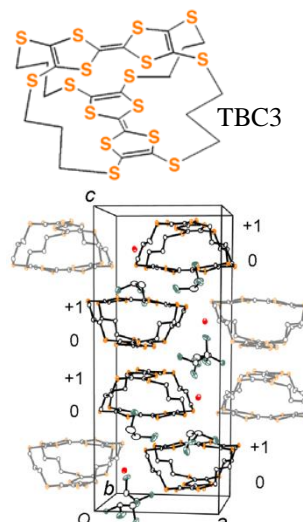


図1 TBC3·Br·TCE₂の結晶構造(高温相)^[2]

Tetragonal, $P4_1$, $a = b = 12.3265(6)$, $c = 29.663(2)$ Å, $V = 4507.0(4)$ Å³, $Z = 4$

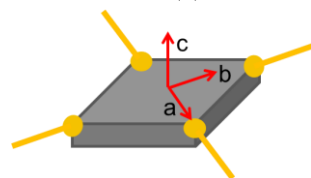


図2 TBC3·Br·TCE₂の結晶軸と電極の対応

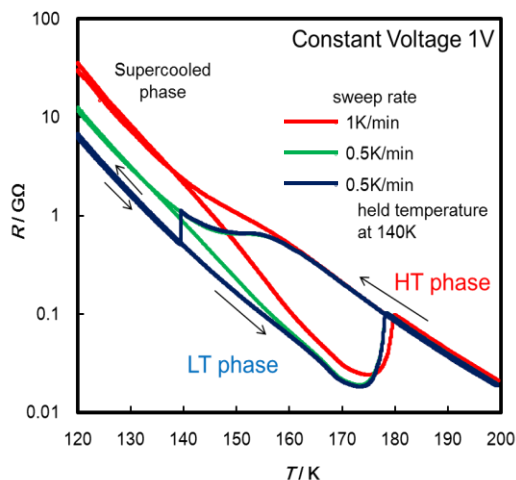


図3 TBC3·Br·TCE₂の抵抗の温度変化

温相では a 軸方向は 0.18eV、b 軸方向は 0.21eV となり、ともに小さくなるものの非等価となった。低温相への構造変化によって a 軸方向と b 軸方向が非等価になることと対応している。次に、165K から 140K までの温度において、一定電圧を印加した状態で温度を一定に保ち、高温相から低温相に変化する過程を追跡し、速度定数を求めた。得られた速度を温度の逆数に対してプロットすると、155K から 150K の間にピークを持つ曲線となり、低温側の直線部分から構造変化の活性化エネルギーは 0.26eV と求められた(図 4)。

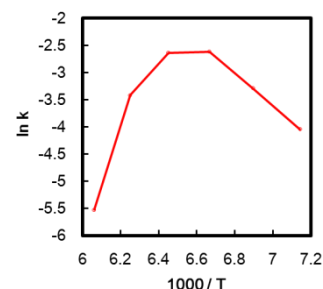


図4 TBC3·Br·TCE₂の相転移速度の温度変化

高温相から低温相への相変化において、構造変化は四方晶系における a 軸と b 軸方向に対して等しく可能性があるため、実際には結晶の場所によってその方向が異なるモザイク状となる。この変化の方向を電流の印加によって誘導する目的で、低温相状態の試料の a 軸方向と b 軸方向に、170K で小さな電圧値でそれぞれの方向の抵抗を測定した後、一方に大電流を流して、もう一度両方の抵抗を測り、さらに別の方向に大電流を流して、また両方の抵抗を測る操作を繰り返した。その結果、電流を流した方向に抵抗が低下し、他方の抵抗が上昇する挙動が繰り返し見られた(図 5)。低温相では一方の軸が縮むことで伝導経路が形成され、低抵抗化するが、他方は高温相と同様の構造を保つと考えられる。電流を流した場合、高抵抗側ではより大きな電圧が掛かることで、構造変化に必要なエネルギーが獲得できる一方、一旦低抵抗な構造となると、このような変化が起こらなくなるため、次第に電流を流している経路が低抵抗な構造に偏るものと考えられる(図 6)。

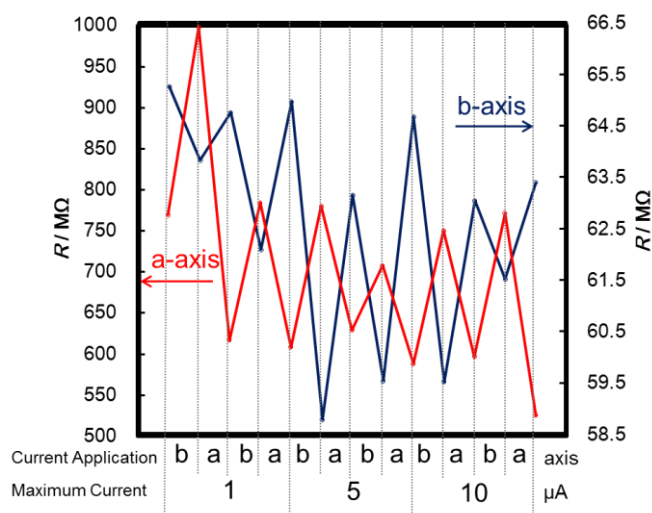


図5 TBC3·Br·TCE₂の抵抗の交互スイッチング (測定電圧:10 mV)

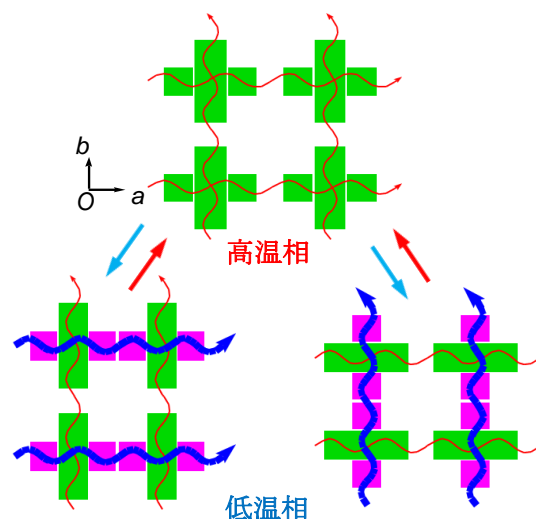


図6 TBC3·Br·TCE₂の交互スイッチングの模式図

【参考文献】

- [1] J. Tanabe, G. Ono, A. Izuoka, T. Sugawara, T. Kudo, T. Saito, M. Okamoto, Y. Kawada, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **296**, 61-76 (1997)
 [2] Michio M. Matsushita and Tadashi Sugawara. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12450-12451 (2005)