

## 交差シクロファンドナーのイオンラジカル塩における直交する結晶軸間の抵抗の相互スイッチング

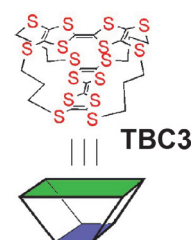
(<sup>1</sup>名大院理・<sup>2</sup>名大物国セ・<sup>3</sup>神奈川大理)○松下未知雄<sup>1</sup>・殿内大輝<sup>1</sup>・阿波賀邦夫<sup>1,2</sup>・菅原正<sup>3</sup>

### Mutual conductivity switching between two orthogonal crystal axes in an ion radical salt of a cyclophane donor induced by current loading

(<sup>1</sup>Dept. of Chemistry & <sup>2</sup>RCMS, Nagoya Univ., <sup>3</sup>Dept. of Chemistry, Kanagawa Univ.)

Michio M. Matsushita<sup>1</sup>, Daiki Tonouchi<sup>1</sup>, Kunio Awaga<sup>1,2</sup>, Tadashi Sugawara<sup>3</sup>

【序】有機導電体の結晶において、構成分子の内部自由度に基づき、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ドナー **TBC3** のイオンラジカル塩 **TBC3·Br(TCE)<sub>2</sub>** においては、室温付近ではともに平面的な2つの TTF 骨格の一方が 170 K 以下で大きく屈曲(図 1b)するこ



とで結晶格子が四方晶系(高温相)から単斜晶系(低温相)へと変化し、それに伴い抵抗値が約10分の1に変化する[1,2]。この低温相において、高温相の等価な *a*, *b* 軸に相当する2つの直交した方向(*a*, *c* 軸方向、以後 *a'*, *b'* 軸と表記)に交互に電流を印加することで低温相の軸方向を誘導・相互変換するとともに、抵抗値を可逆的に制御することを試みたので報告する[3]。

【実験】イオンラジカル塩 **TBC3·Br(TCE)<sub>2</sub>** は、*n*-Bu<sub>4</sub>N·Br を電解質として含む 1,1,2-トリクロロエタン(TCE) 溶液を電解質として、**TBC3** を定電流条件で陽極酸化することにより調製した。得られた両四角錐型の結晶を長軸方向に対して垂直に劈開し、四角板状の試料の四隅にそれぞれ金線を金ペーストで取り付けた(図 1d)。この試料をクライオスタット(QDJ PPMS)に導入し、2ch ソースメータ(Advantest R6245)を用い、2組の対角方向にそれぞれ電流印加・抵抗測定を交互に行った。さらに、この試料をガラスキャピラリー上に固定し、単結晶 X 線回折計(Bruker APEX)にマウントして、電流の ON/OFF による回折パターンの変化を観察した。

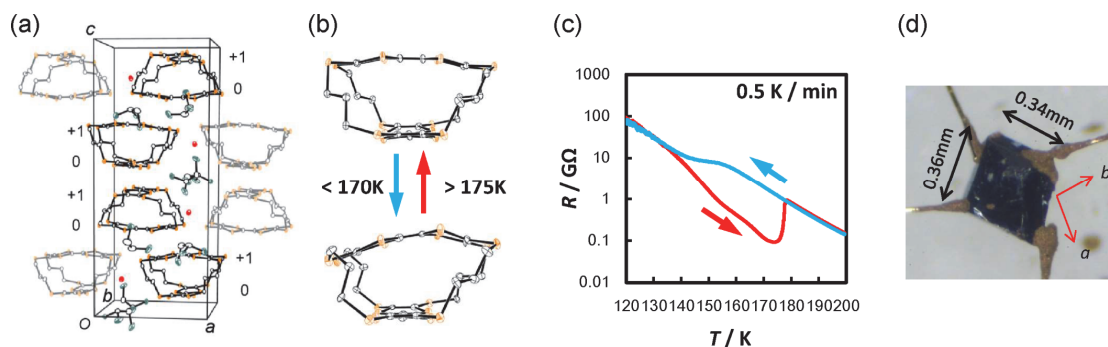


図 1 **TBC3·Br(TCE)<sub>2</sub>** の構造転移と抵抗変化 (a) 高温相の結晶構造(高温相)<sup>[2]</sup> *Tetragonal, P4<sub>1</sub>*, *a* = *b* = 12.327(1), *c* = 29.663(2) Å, *V* = 4507.0(4) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, (b) 高温相と低温相の分子構造、(c) 転移温度付近の抵抗の温度依存性(*c* 軸方向)、(d) *a'*, *b'* 軸方向の抵抗測定、

【結果と考察】得られた試料について、200K から 120K の範囲で抵抗の温度依存性を測定した結果を図 1c に示す。基本的に熱活性型であるが、170K 付近以下で約 1 桁の抵抗減少がみられるとともに大きな温度ヒステリシスが観察された。また、掃引速度への依存性があり、急冷すると高温相を保持した過冷却状態となった。これらの挙動は文献と一致した[1,2]。この際、活性化エネルギーは高温相では  $a$  軸、 $b$  軸方向とも 0.24eV であったが、低温相ではそれぞれ 0.18eV 及び 0.21eV となり、ともに小さくなるものの非等価性が発現した。

この非等価性を電流の印加によって誘導する目的で、低温相(170 K)において以下の実験を行った。①試料の  $a'$  軸方向と  $b'$  軸方向の抵抗値をそれぞれ小さな電圧(10 mV)で測定、②一方に大電流を印加( $\pm 10 \mu\text{A}$  Sweep)、③もう一度両方向の抵抗を小さな電圧で測定、④②とは別の方向に大電流を印加、以降、①～④の操作を繰り返した。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 2)。この際、一方向にのみ一定電流を印加し続けた場合には顕著な抵抗変化は見られなかった。

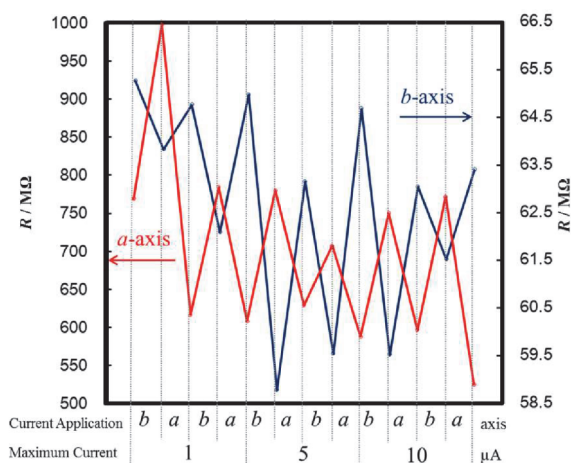


図 2 TBC3·Br·TCE<sub>2</sub> の抵抗の交互スイッチング (測定電圧:10 mV)

低温相への変化においては、一方の結晶軸方向の分子間が接近し、伝導経路が形成されて低抵抗化する一方、他方は高温相と同程度の抵抗を保持すると考えられ、重なり積分の計算結果からも支持される。但し、軸の変化方向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、実際には結晶中の微小な領域によってその方向が異なるモザイク状となることが X 線結晶構造解析から明らかになっている。電流印加を行った場合、高抵抗な領域により大きな電圧が掛かるため、構造変化に必要なエネルギー(温度上昇)が獲得される一方、一旦低抵抗となった領域ではこのような変化が起こらなくなるため、次第に電流印加方向が低抵抗な構造に偏るものと考えられる。

この電流印加による構造変化を明らかにするため、低抵抗状態(160 K)において電流印加の ON/OFF それぞれの状態での X 線振動写真を撮影した(図 3)。この実験からは期待されたような格子長の変化は観察されていないものの、複数の回折点に強度の変化が観察されており、現在検討を行っている。

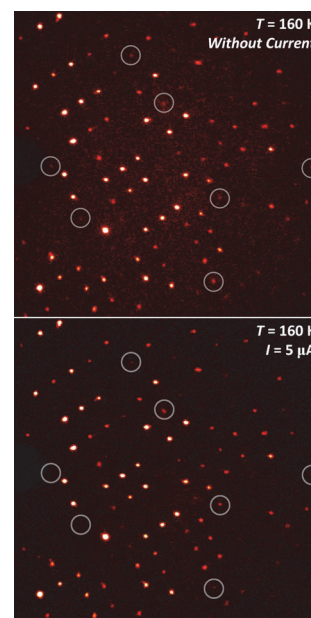


図 3 TBC3·Br·TCE<sub>2</sub> の X 線振動写真 (Mo  $k_{\alpha}$ ,  $\Delta\omega = 0.2^{\circ}$ )

【参考文献】

- [1] J. Tanabe, G. Ono, A. Izuoka, T. Sugawara, *et al*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **296**, 61-76 (1997)
- [2] Michio M. Matsushita, Tadashi Sugawara, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12450-12451 (2005)
- [3] 殿内大輝, 松下未知雄, 阿波賀邦夫, 菅原正, 分子科学討論会, **10**, 2P048 (2016).