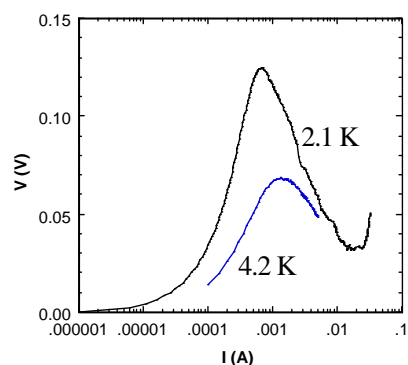


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	3. 凝縮系の物性と機能
中項目	3-2. 固体の構造と機能
小項目	3-2-4. 分子導電体における非線形電気伝導

概要（200字以内）

分子性導体における非線形電気伝導は、低次元伝導体における密度波の集団運動、電荷移動錯体における中性・イオン性転移、電荷整列相の融解などさまざまな原因によって起こるが、数ボルトの電圧で電気抵抗が数桁小さくなる現象や、負性抵抗の出現、有機サイリスタとよばれる自発的な電流振動現象が見つかっており、メモリー素子などへの応用のほか、伝導体の電荷の動的挙動を調べる方法として適応範囲が広い。



現状と最前線

分子性導体の非線形伝導としては、古くは1980年前後からアメリカのグループがCu(TCNQ)薄膜の非線形伝導を報告しており、スイッチングやメモリー素子への応用を視野に入れて、LB膜などを含むさまざまな有機薄膜の非線形性が研究され、最近では自己集積単分子膜や、単分子素子の非線形伝導の研究へと発展している。これとは別に、無機、有機の低次元伝導体における密度波の集団運動による非線形伝導が1980年代から活発に研究されてきたが、最近では無機低次元伝導体において高伝導以外の方向にも非線形性が現れることが明らかになるなど、非線形性の起源について再検討が加えられつつある。また中性・イオン性転移をする(TTF)(クロラニル)などの電荷移動錯体が顕著な非線形伝導を示すことが1980年代後半より我が国のグループにより精力的に研究され、光誘起相転移の研究へと発展してきた。最近では、有機超伝導体をつくることで知られるBEDT-TTF塩の一種である θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄という有機導体で、1V程度の電圧をかけると電気抵抗が4桁ほど小さくなり、顕著な負性抵抗領域が出る(概要の図)といった巨大非線形伝導がみつき、特にこの物質を2端子素子にして電圧をかけると自発的な電流の発振が起こるという現象(有機サイリスタ)(図1.)が見ついている。 θ 構造では分子配列は等間隔なので、電荷が各分子に平均的に1/2+ずつ分布する構造をとりそうであるが、電荷間のクーロン反発のため図2(a)のように電荷が交互に1+0といった濃淡をもった電荷整列相が安定となる。ところが θ 相は三角格子に近い配列をもつため図2(b)のような3倍周期の電荷整列が(a)と競合し、2つの電荷整列が凍結したガラス状態ができる。この凍結が電流で溶けることが θ 塩の非線形伝導の起源と考えられる。有機サイリスタの原因も単な

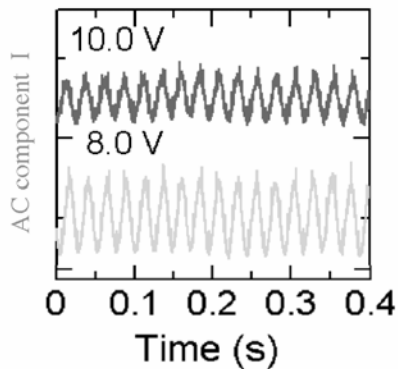


図 1. θ 塩の自発電流振動

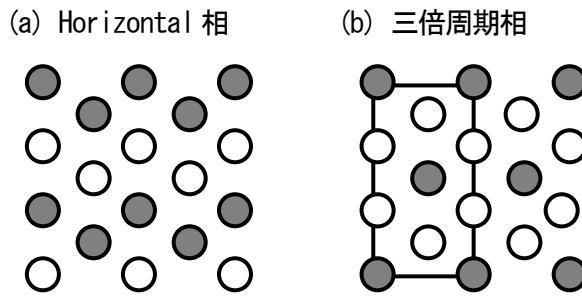


図 2. θ 塩の電荷整列

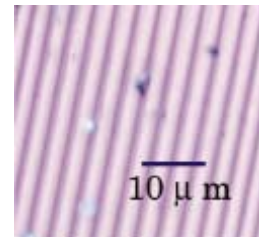


図 3. K(TCNQ) のストライプ

る負性抵抗ではなく格子の膨張を伴った効果であると考えられている。また K(TCNQ) では電流下、図 3. のようなストライプ状の不均一構造が観測されており、非線形伝導は物質の誘電性と密接な関係がある。非線形伝導は θ 相では三角格子に近い高い対称性と関係しているが、電荷整列をもつ物質など、他の多くの物質でも見つかっており、ソフトな秩序状態をもつ物質で広く見られる現象であると認められている。平坦な温度依存性を示す多くの有機導体では図 2 (b) のようなノンストライプの電荷整列が存在し、電気抵抗が低温で数倍程度上昇するような物質では、部分的な秩序を電流で破壊することにより電流誘起金属状態が見出されている。非線形伝導により、時間依存する電荷のダイナミカルな性質や低エネルギーの励起状態の性質を研究することができる。

将来予測と方向性

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

今日でも室温で非線形伝導を示す有機物はたくさんあるが、応用も視野に入れて、より高温で顕著な非線形性を示す系の開発が求められる。現在では非線形伝導は現象論的に理解されている段階であるが、非平衡状態や、不均一状態を本質的に理解するモデルが必要である。

- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

非平衡状態や、不均一状態を微視的に観察できる時間分解 X 線回折などの測定法による研究の進展が望まれる。

キーワード

非線形伝導、電荷移動錯体、電荷整列、有機サイリスタ

(執筆者： 森 健彦)