

## トポロジカル励起による新たな電気伝導機構の解明 —電荷を持ったドメインウォールの輸送現象—

### 1. 発表者：

- 竹原 陵介（東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 学術支援専門職員：研究当時）  
須波 圭史（東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 学術支援専門職員）  
宮川 和也（東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 助教）  
宮本 辰也（東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 助教）  
岡本 博（東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 教授  
／産業技術総合研究所産総研・東大先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリ ラボチーム長）  
堀内 佐智雄（産業技術総合研究所フレキシブルエレクトロニクス研究センター 上級主任  
研究員：研究当時）  
加藤 礼三（理化学研究所開拓研究本部 加藤分子物性研究室 主任研究員）  
鹿野田 一司（東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 教授）

### 2. 発表のポイント：

- ◆電荷、スピン、格子が強く結合した有機物質に発現する高い電気伝導の担い手が、電子ではなくドメインウォール（注 1）とよばれるトポロジカル励起（れいき：エネルギーが高い状態）（注 2）であることを明らかにした。
- ◆ドメインウォールの運動による電気伝導がスピンソリトン（注 3）と呼ばれるもう一つのトポロジカル励起を介して起こっていることを実証した。
- ◆従来とは質的に異なる電荷輸送が実現していることから、今後この機構による新たな熱電輸送現象や、新しい熱電材料の開発が期待される。

### 3. 発表概要：

電子どうし、または電子と格子が強く相互作用する物質では、電荷、スピン、格子が絡み合った創発的な物性の発現が期待されています。特に着目されているのがトポロジカル励起と呼ばれる特殊な励起です。トポロジカル励起は一種の新たな粒子と見なすことができ、電子に代わって物質の電氣的、磁氣的、熱的性質を担うことが可能となります。ある種の有機物質ではこのようなトポロジカル励起の存在が長年議論されてきましたが未解明なままでした。

今回、東京大学大学院工学系研究科の竹原陵介学術支援専門職員（研究当時）、須波圭史学術支援専門職員、宮川和也助教、鹿野田一司教授らは、同新領域創成科学研究科の宮本辰也助教、岡本博教授、産総研の堀内佐智雄上級主任研究員、理化学研究所の加藤礼三主任研究員と共同で、この有機物質においてドメインウォールと呼ばれるトポロジカル励起が極めて高い電気伝導を生み出し、新しい電気伝導機構を与えることを明らかにしました。この有機物質は加圧することで中性の絶縁体からイオン性の絶縁体に転移しますが、共に絶縁体でありながら移り変わる際に観測される金属並みに高い電気伝導の起源が長年問題となっていました。

本研究グループは圧力を高い精度で制御しながら電気抵抗を測定しました。その結果を解析したところ、一電子励起よりもはるかに低い励起エネルギーで電気伝導が起こっており、この特異な電荷の輸送を担っているものが理論的に予言されていたドメインウォールの励起であることが明らかになりました。さらに核磁気共鳴（NMR）の実験と組み合わせることで、ドメイ

ンウォールだけではなくソリトンと呼ばれるもう一つのトポロジカル励起も関与した新しい電気伝導機構が実現していることを初めて明らかにしました。

今回の研究成果は、巨視的な物性の担い手が一般的な電子と異なることを示す結果であり、今後は熱電効果や熱伝導といった他の輸送特性でも興味深い現象が期待されます。本研究は、2019年11月16日（日本時間）に米国科学誌「*Science Advances*」（オンライン版）で公開されました。

#### 4. 発表内容：

##### <研究の背景>

本研究グループが対象としたのは TTF-CA（注 4）と呼ばれる有機結晶で、この物質は加圧することで、中性 - イオン性転移（注 5）と呼ばれる中性分子の固体からイオン性分子の固体へと転移します（図 1）。その転移間際の圧力では、中性相とイオン性相がドメインの形で共存し、その境界（ドメインウォールと呼ばれる）にいわば電荷のしわ寄せであるトポロジカル励起が起こり、これが電気を運ぶと理論的に予言されていました（図 2）。この問題は長らく議論されてきましたが、直接的な証拠を得るまでには至りませんでした。これまで知られていた中性 - イオン性のドメイン境界は 3 次元的な秩序相の間で起こっていたために、その運動が起こり難く、従ってそれによる電気伝導の検証が困難であったことがその理由です。しかし近年、TTF-CA は加圧下で中性相からイオン性相へクロスオーバー（注 6）で移り変わることが明らかとなり、そこでは 3 次元的な秩序から解放された中性 - イオン性相境界が実現されました（図 1）。すなわち、このクロスオーバーと呼ばれる相境界において 1 次元的なドメインウォール伝導を実証できる可能性が出てきました。

##### <研究の内容>

初めに本研究グループは TTF-CA の 4 端子電気抵抗測定（注 7）を相図上の広い温度、圧力範囲で行い、前述のクロスオーバー領域で金属並みに高い電気伝導が起こることを検証しました（図 1）。中性相、イオン性相ともに絶縁相であるにもかかわらず、その境界で高い電気伝導が起こることは従来の電子による伝導では説明のできない現象です。さらに電気伝導度の異方性を調べたところ、このクロスオーバー領域では TTF と CA が積層する 1 次元方向に特に電気が流れることが明らかになりました。これらの結果はまさにドメインウォールの存在を支持する結果です。

より定量的な議論をするために本研究グループはクロスオーバー領域でさらに細かい圧力制御のもと 4 端子電気抵抗測定を行いました。得られたデータを解析したところ、クロスオーバー領域では 1 個の電子が励起するよりも 1 桁も小さな励起エネルギーで電気が流れていることが示されました（図 2）。電気は電子によって運ばれることから、本来この結果は奇妙なことです。実は 1 電子励起よりも低い励起エネルギーこそが予言されていたドメインウォールの特徴です。さらにその値も理論的に予言されていたものに近い値となっていました。これらの結果から中性 - イオン性相境界での特異な電気伝導がドメインウォールによるものであることが明らかになりました。

しかしドメインウォールが定常的に流れるためには、スピンソリトンと呼ばれるスピンを持った別のトポロジカル励起が必要であることも理論的に示唆されていました。そこで NMR 測定によって磁性の圧力依存性を調べたところ、電気伝導と磁性が相関を持って発現していることが示され、ドメインウォールの運動に伴ってスピンソリトンが流れていることが明らかになりました。

### <研究の意義と展望>

一般的に電気伝導の担い手は電子であることが知られていますが、電荷、スピン、格子が絡み合った今回の物質中ではトポロジカル励起の形で電気が運ばれ、それは電子とは全く異なった電気伝導機構によるものであることを明らかにしました。この結果は電気のみでなく近年着目されている熱電効果や熱伝導といった輸送特性でも興味深い現象につながることで期待されます。

本研究は、2019年11月16日（日本時間）に米国科学誌「*Science Advances*」（オンライン版）で公開されました。

### 5. 発表雑誌：

雑誌名：「*Science Advances*」（11月16日）

論文タイトル：Topological charge transport by mobile dielectric-ferroelectric domain walls

著者：R. Takehara\*, K. Sunami, K. Miyagawa, T. Miyamoto, H. Okamoto, S. Horiuchi, R. Kato, and K. Kanoda\*

DOI 番号：10.1126/sciadv.aax8720

### 6. 問い合わせ先：

東京工業大学理学院化学系

特任助教 竹原 陵介（たけはら りょうすけ）

東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻

教授 鹿野田 一司（かのだ かずし）

### <報道に関すること>

東京大学大学院工学系研究科 広報室

東京大学大学院新領域創成科学研究科 広報室

理化学研究所 広報室 報道担当

### 7. 用語解説：

（注 1）ドメインウォール：2つの異なる状態の境界に生じる実効的な壁のことを指します（図1）。例えば今回の場合、1次元的な分子配列の中で分子が中性状態の領域とイオン性状態の領域の境目には実効的な電荷を持った壁があると見なせます。

（注 2）トポロジカル励起：トポロジーとは連続変形に対して不変に保たれる量を扱う数学の分野です。本研究では空間的に異なる状態間の境界に生じる欠陥のことをトポロジカルな励起と呼び、上記の不変量を使って記述することができます。

（注 3）ソリトン：孤立波と呼ばれ、一般的な波とは異なり伝搬によってその形状が変わらない特徴を持ちます。そのため波であるにもかかわらず粒子のように振る舞うことができます。

(注 4) TTF-CA : 正式名称テトラチアフルバレン - パラ - クロラニルの有機物質。電荷供与性 (テトラチアフルバレン) 分子と電荷受容性 (クロラニル) 分子が交互に 1 次元的に配列した結晶構造を持ちます。

(注 5) 中性 - イオン性転移 : 温度や圧力を変化させることで、電荷供与性分子から電荷受容性分子へと電子が飛び、結晶が中性状態からイオン性状態へと状態が変わる現象を指します。

(注 6) クロスオーバー : 2 つの相の境界には一般的に相転移が存在します。しかし熱揺らぎが顕著になると相転移ではなくなり、2 つの相が連続的に移り変わるようになります。このような領域をクロスオーバー領域と呼びます。

(注 7) 4 端子電気抵抗測定 : 試料の 4 本の端子を付けて測定する電気抵抗の測定方法。2 本の端子による測定 (2 端子法) で生じる接触抵抗と呼ばれる問題点を取り除くことができる手法となっています。

8. 添付資料：

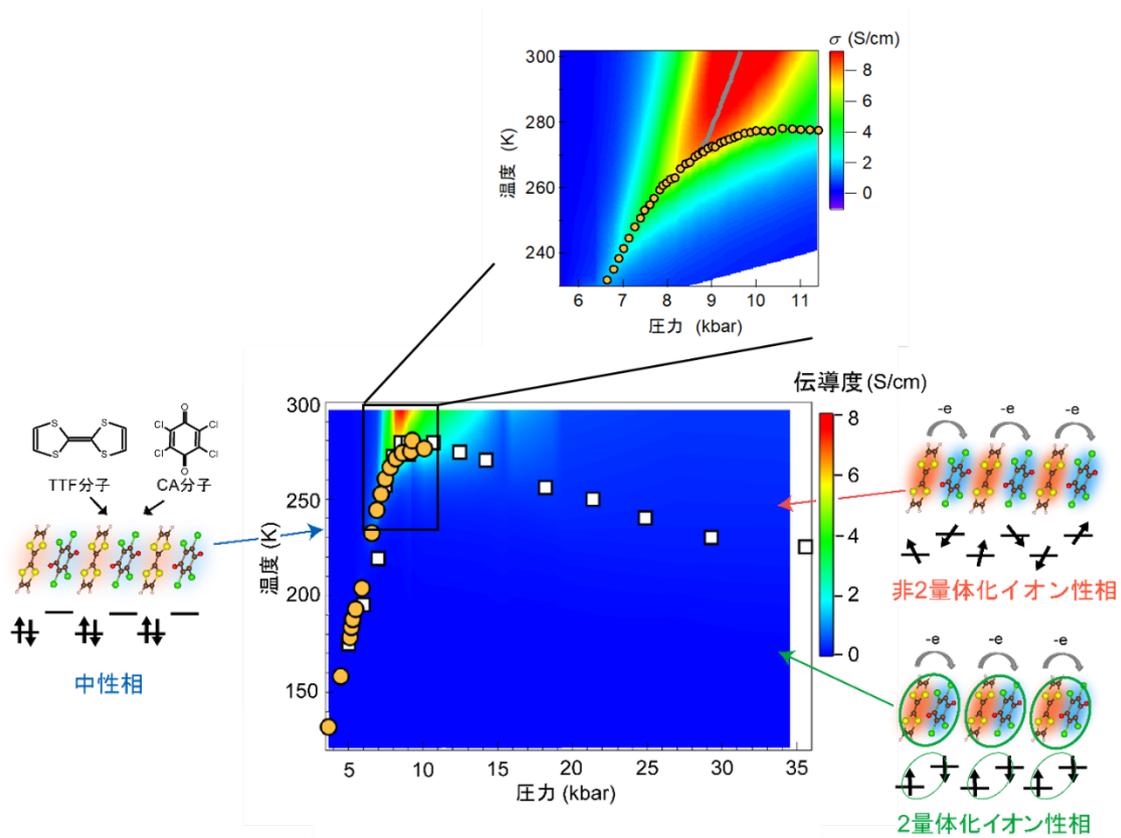


図 1. TTF-CA 結晶の模式図および温度-圧力相図

TTF-CA は TTF 分子と CA 分子が交互に並んだ 1 次元構造を持ち、この 2 種類の分子間で電荷移動が起こることによって中性状態からイオン性状態へと変化する。中性相、分子が 2 量体を組んでいない非 2 量体化イオン性相、組んでいる 2 量体化イオン性相の 3 つの相を持つ。中性相と非 2 量体化イオン性相がクロスオーバーで結び付いていることが近年明らかになった。

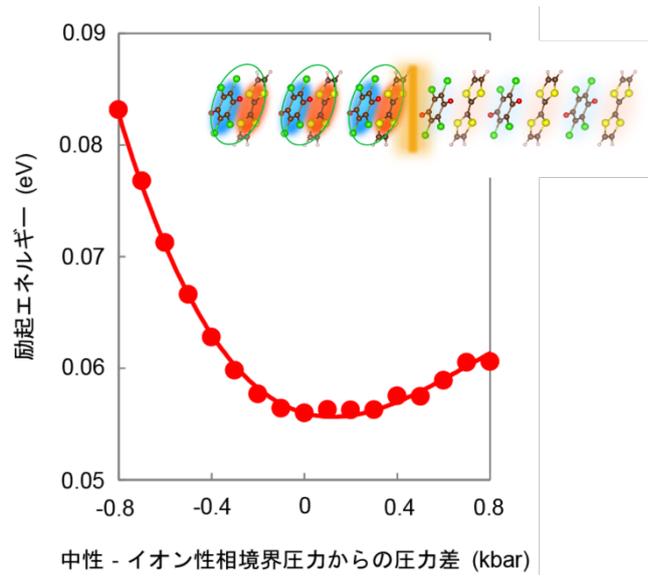


図2. 中性 - イオン性相境界圧力からの圧力差に対する励起エネルギーおよび中性 - イオン性ドメインウォールの模式図

1 個の電子が励起するよりも低いエネルギーの励起が電気を運んでいることを示す結果。この励起エネルギーがドメインウォール励起に対応する。