

3A02

局在スピンの伝導電子が共存する $[\text{NT}]_3[\text{GaCl}_4]_{1-x}[\text{FeCl}_4]_x$ の非線形伝導と磁氣的基底状態

(名大院理¹, 名大物質国際セ², 北大院理³)

○野村賢司¹, 岡本健太郎¹, 藤田渉¹, 阿波賀邦夫^{1,2}, 稲辺保³

【序】 環の骨格に窒素原子や硫黄原子をもつチアゾール環化合物は、 $\text{S}\cdots\text{S}$ および $\text{S}\cdots\text{N}$ の強い分子間相互作用による近接を有しているため、多次的ネットワークを形成しやすい。キノイド型構造をもつ Naphtho(2,1-*d*:6,5-*d'*)bis([1,2,3]dithiazole)

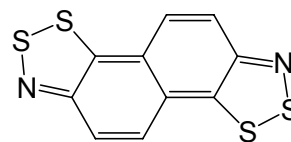


図 1. NT

(NT) (図 1) は、TTF と同程度の酸化還元電位を持つ良好なドナーである。そのため NT は新規特性を有する有機磁性体、有機伝導体のビルディングブロックとして期待される。これまでの研究により、部分酸化塩 $[\text{NT}]_3[\text{MCl}_4]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}$)は、電流-電圧特性の測定において顕著な非線形伝導が室温でも観測され、また $[\text{NT}]_3[\text{GaCl}_4]$ においては 7-10 K 以下でスピンギャップの生成が示唆されている。

本研究では NT をカチオンとして、カウンターアニオンに局在スピンを持たない GaCl_4 、局在スピンを持つ FeCl_4 、また上記二種のアニオンが混在する部分酸化塩を合成した。合成した試料の温度変化 ESR スペクトルの測定を行い、磁気特性を調べた。さらに電流-電圧特性、電場下での ESR スペクトルの測定を行うことで、非線形伝導時の電子状態の観察を試みた。

本研究では NT をカチオンとして、カウンターアニオンに局在スピンを持たない GaCl_4 、局在スピンを持つ FeCl_4 、また上記二種のアニオンが混在する部分酸化塩を合成した。合成した試料の温度変化 ESR スペクトルの測定を行い、磁気特性を調べた。さらに電流-電圧特性、電場下での ESR スペクトルの測定を行うことで、非線形伝導時の電子状態の観察を試みた。

【実験と結果】 本研究で測定に使用した単結晶は電解法を用いて得た。カチオンに NT、カウンターアニオンに $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{GaCl}_4]$ 、 $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{FeCl}_4]$ 、 $[\text{Et}_4\text{N}][\text{FeCl}_4]$ およびそれらの混合

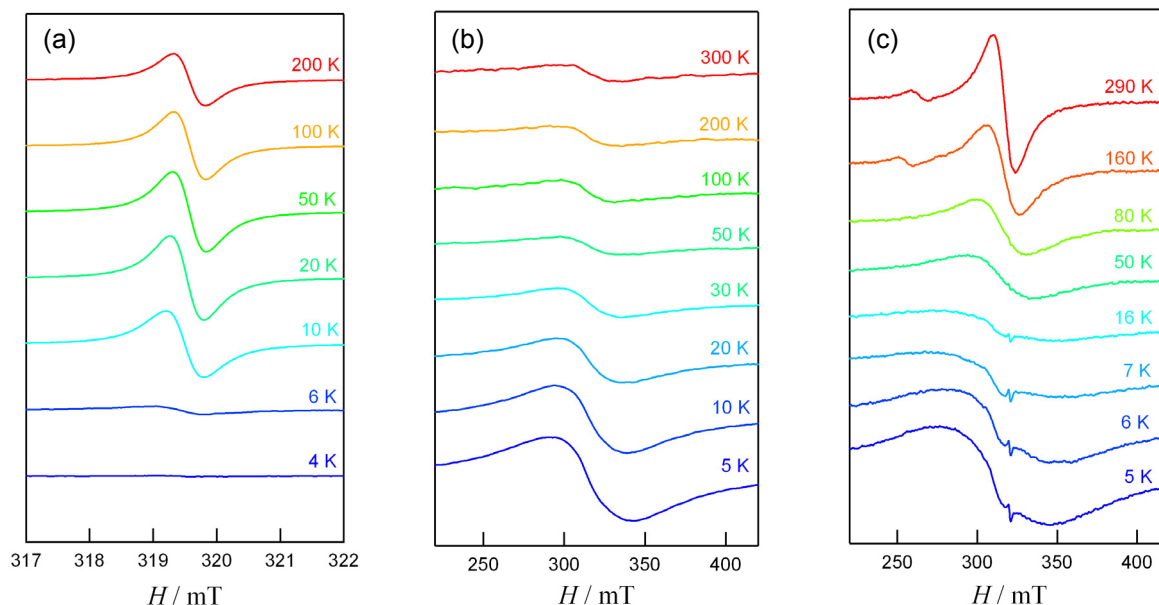


図 2. 温度変化 ESR スペクトル(a) $[\text{NT}]_3[\text{GaCl}_4]$, (b) $[\text{NT}]_3[\text{FeCl}_4]$, (c) $[\text{NT}]_3[\text{FeCl}_4]_{1-x}[\text{GaCl}_4]_x$

物を使用し、0.5-1.0 μA の電流を流し 1 週間ほど成長させた。得られた結晶は緑色針状結晶の $[\text{NT}]_3[\text{MCl}_4]$ (3:1 塩) と、緑色ブロック状結晶の $[\text{NT}][\text{MCl}_4]$ (1:1 塩) の混合物であることが X 線構造解析の結果から分かった。いずれの塩においても非線形伝導が観測されるが、3:1 塩は 1:1 塩の 1/5 程度の閾値電場を持つ。

得られた 3:1 塩について温度変化 ESR スペクトル測定を行った。局在スピンを持たない GaCl_4 塩では NT による吸収が $g = 2.007$ 付近に現れ、温度に依存せずに線幅はほぼ一定であり、吸収強度は 10 K 以下でスピンギャップの生成によると思われる転移があり急激に減少する (図 2 (a))。一方、局在スピンを持つ FeCl_4 塩では主に Fe^{3+} に由来する吸収が $g = 2.034$ 付近に現れ、降温に伴いわずかに線幅が大きくなり、吸収強度はおおよそ Curie-Weiss 則に従う挙動を示した (図 2 (b))。電解法においてカウンターアニオンに $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{GaCl}_4]$ と $[\text{Et}_4\text{N}][\text{FeCl}_4]$ を 9:1 の割合で混合したものを用いて得られた混晶での測定結果は、 FeCl_4 塩で見られたような Fe^{3+} に由来する吸収が室温で $g = 2.020$ 付近に現れ、 g 値は降温に伴い低磁場側にシフトした (図 2 (c))。この吸収は、 π - d 相互作用によって 1 本のブロードなシグナルとなり、 g 値のシフトは降温に伴う Fe^{3+} の磁化率の上昇によって、より Fe^{3+} の寄与が支配的になるためと考えられる。線幅と吸収強度からスピン磁化率を見積もった結果、20 K まではほぼ一定で、その後急増することが示唆された。

さらに 3:1 塩について電場印加 ESR スペクトル測定を行った結果、 GaCl_4 のみからなる塩と FeCl_4 を含む塩では著しい差異が観測された。 GaCl_4 塩において吸収強度は電場の印加により減少する (図 3 (a))。一方、 FeCl_4 を含む塩では電場の印加による吸収強度の顕著な減少は見られなかった (図 3 (b))。 GaCl_4 塩における電場印加時の ESR スペクトルの強度変化が単なる熱由来の現象であるならば、 Fe^{3+} 由来の吸収においても同様の強度変化が起こるはずである。よって GaCl_4 塩で見られた吸収強度の変化は単純な熱効果でないと推測される。また非線形伝導についても、抵抗値の変化が単純な熱由来のものでないことが示唆された。

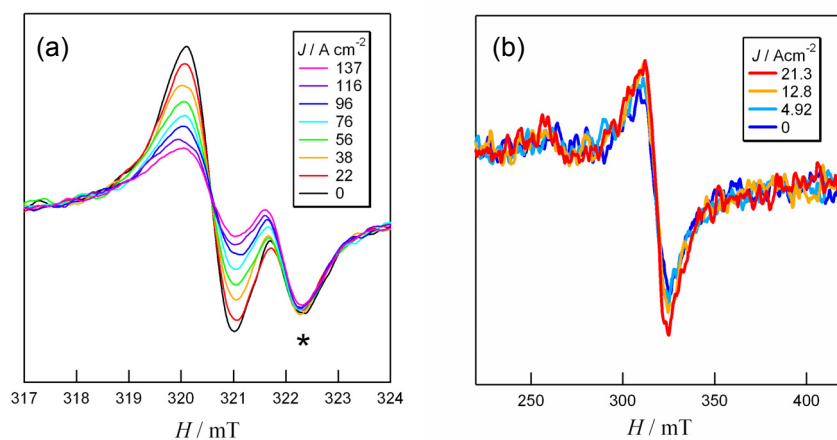


図 3. 電場印加 ESR スペクトル

(a) $[\text{NT}]_3[\text{GaCl}_4]$ (* の吸収はバックグラウンドによるもの), (b) $[\text{NT}]_3[\text{FeCl}_4]_{1-x}[\text{GaCl}_4]_x$