

3A03

TTF系スピン分極ドナーのイオンラジカル塩における負性磁気抵抗

(東大院総合・茨城大理) ○松下未知雄・川上宏典・小松英司・川田勇三・菅原正

【序】我々はこれまでに、ベンゾ縮環型含セレンTTF系ドナー骨格とニトロニルニトロキシドからなるスピン分極ドナー (ESBN) のイオンラジカル結晶 $(\text{ESBN})_2\text{ClO}_4$ が、20 K以下の低温で、磁場の印加により電気抵抗が減少する負性磁気抵抗 (-15% at 5 T, 5 K) を示すことを報告している。この系は、磁性金属イオンを含まない純有機物質で初めて達成された磁性と導電性の共存系とみなすことができる。そのs軌道とp軌道のみが担う局在スピント、混合原子価状態の π ドナー積層構造が担う伝導電子の相互作用をさらに明確にするため、より低温・高磁場での導電特性の計測を行った結果、磁気抵抗のみならず、顕著な非線形伝導が観察されたので報告する。

【実験】ESBNのイオンラジカル塩 $(\text{ESBN})_2\text{ClO}_4$ は、白金棒(2 mm ϕ)を陽極とし、5%のTHFと0.1 Mの過塩素酸テトラブチルアンモニウムを含んだ1,1,1-トリクロロエタン中、定電流電解結晶化法で調製した。得られた結晶 (ca. 0.5 \times 0.1 \times 0.02 mm) を、結晶の長辺方向に電流が流れるよう楕円電極 (Au, Gap: 2 μm) に貼り付け、これを自作サンプルホルダーに取り付けた上で、Quantum Design社のPPMSに導入し、温度制御 (2 \sim 300 K) と磁場印加 (-9 \sim 9 T) を行った。磁場は、ローレンツ力の効果が働かないように、電流の方向と平行に印加した。導電特性の計測にはピコアンメータ (Keithley6487) を用い、定電圧法による抵抗測定、及び、電流-電圧特性の測定の種類の方法で、磁場印加の効果を検討した。

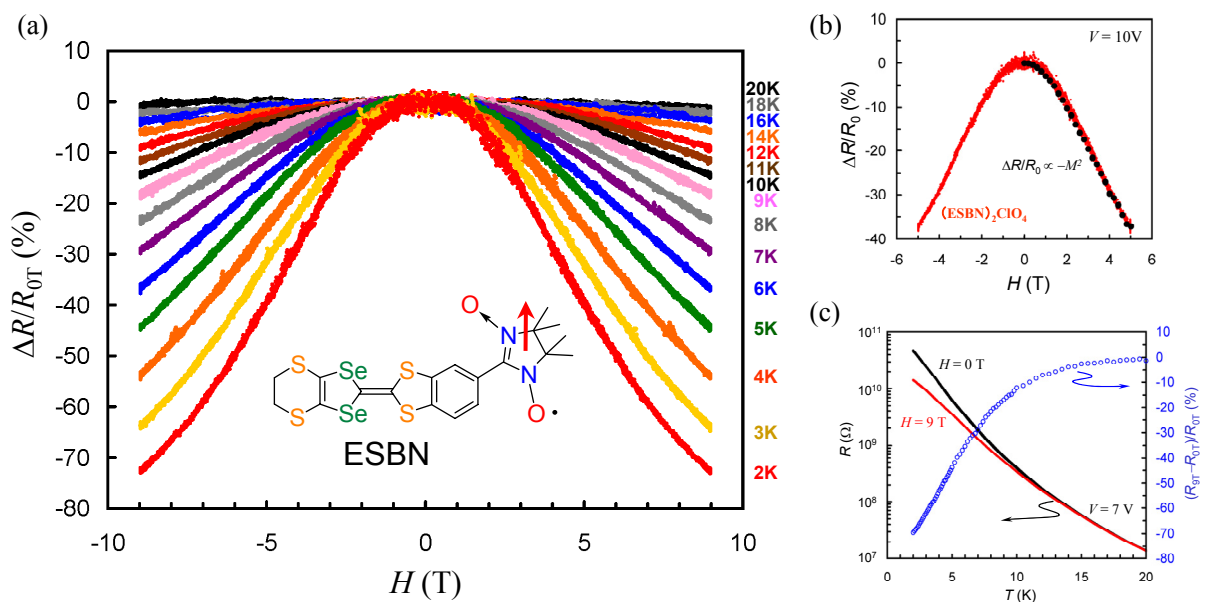


図1 $(\text{ESBN})_2\text{ClO}_4$ の磁気抵抗 (a) 磁気抵抗の磁場依存 ($V = 7$ V) (b) 試料の磁化と磁気抵抗の相関 (c) 磁気抵抗の温度依存性

【結果と考察】図1に、2 K から 20 K の範囲で測定した $(\text{ESBN})_2\text{ClO}_4$ の磁気抵抗を示す。以前より低温・高磁場までの測定を行った結果、負性磁気抵抗は、2 Kにおいて、9 Tの印加時に-70%に達した。通常の磁性金属の場合、磁気抵抗の絶対値は数%程度であり、相転移現象が関与せず、多層化等の構造化を行わないバルク物質としては、この-70%は大きな値であるといえる。この磁気抵抗の磁場依存性は、試料の磁化の2乗で良好に再現され、有機ラジカルに起因する試料の磁性と、混合原子価状態の π ドナー積層構造が担う導電性の相関が明瞭に示された(図1 b)。また、磁気抵抗の絶対値は温度の上昇と共に単調に減少し、20 K以上では測定誤差以下となった(図1 c)。この結果は、局在スピンの伝導電子の実効的な交換相互作用が20 K程度であることを示唆している。

一方、負性磁気抵抗が発現する20 K以下の温度で試料の電流-電圧特性を測定した結果、大きな非線形が見出され、2 Kでは12次($I \propto V^{12}$)に達した(図2)。非線形性は温度の上昇とともに徐々に低下したものの、室温でも1.4次の非線形性が見られた。さらに、この非線形性は、抵抗の温度依存性にも見いだされた(図2挿入図)。 $(\text{ESBN})_2\text{ClO}_4$ の導電特性は温度の低下と共に抵抗が増大する熱活性化型の挙動を示すものの、見かけ上の活性化エネルギーが温度の低下と共に急速に低下し、単純なアレニウス式では再現することが出来なかった。この挙動は、可変領域ホッピングモデルでも再現することが出来ず、 $R \propto T^{-7}$ という関係にあることが判ったものの、現段階ではその原因は特定できていない。

この非線形伝導と磁気抵抗の相関を調べるため、磁場印加状態で電流-電圧特性を計測した結果を図3に示す。負性磁気抵抗は、非線形伝導の寄与が現れる5 V付近で急速に増大することが判る。この結果は、非線形伝導が負性磁気抵抗の発現に本質的に関与していることを示唆している。

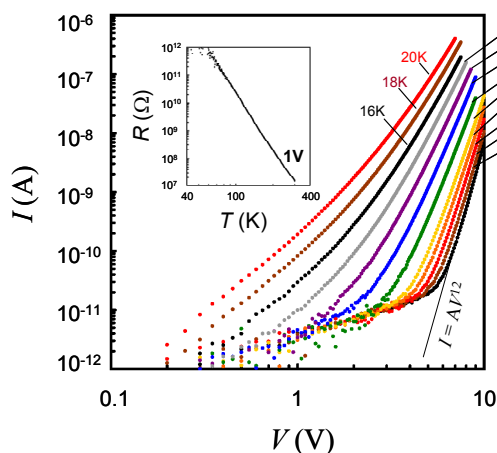


図2 $(\text{ESBN})_2\text{ClO}_4$ の電流-電圧特性
(挿入図：抵抗の温度依存性)

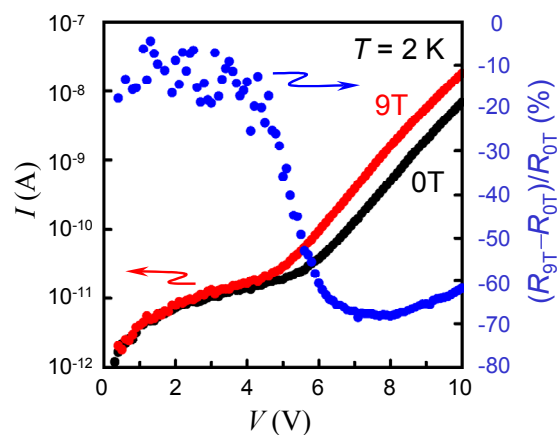


図3 $(\text{ESBN})_2\text{ClO}_4$ の磁気抵抗の電圧依存性

References

1. M. M. Matsushita, H. Kawakami, Y. Kawada, T. Sugawara *Chem Lett.*, **36**, 110 (2007).
2. 松下、川上、伊藤、川田、菅原、日本化学会第87年会要旨集、3G306 (2007).