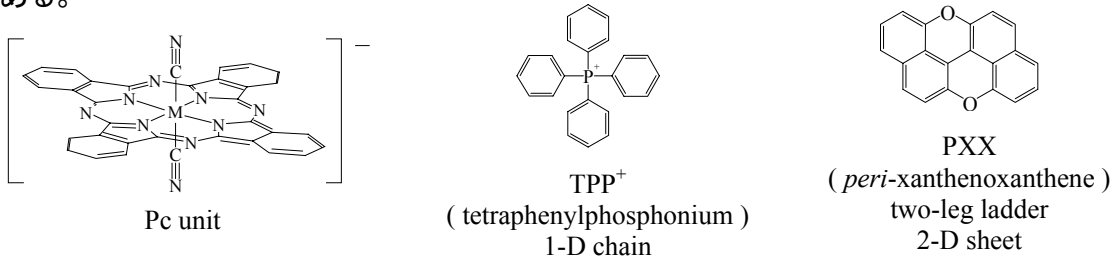


低次元性 π - d 系、
ジシアノ鉄フタロシアニン伝導体の圧力による物性変化

(北大院理¹, 東大物性研², 北大電子研³)

○石川 学¹, 内藤 俊雄¹, 稲辺 保¹, 松田 真生², 田島 裕之², 芥川 智之³, 中村 貴義³

コマ形の分子構造を有するジシアノ金属フタロシアニンアニオン $[M^{III}(Pc)(CN)_2]^-$; Pc unit は、シアノ基の立体効果により分子半分ずれた積層様式を取る。この Pc unit を、 CH_3CN 中で TPP、PXX といった対成分と電解結晶化することにより、1-D chain 構造や two-leg ladder 構造、2-D sheet 構造といった、多様な π - π 積層の次元性を持った部分酸化結晶を得ることが可能である。



また、Fe系においては、Pc unit の Fe^{III} 上に存在する $S = 1/2$ の局在磁気モーメントが、低温で反強磁性的な相互作用を示し、強磁場の印加による負の磁気抵抗現象が観測されている。

今回、これらの結晶について直流パルス電源を用いた I-V 特性の測定を行ったところ、低温において、域値電場以上の電場を印加することによって負性抵抗を示すことを見出した。これらの結晶は金属的なバンド構造を持つが、共通に半導体的な挙動を示す。実験的証拠は未だ得られていないが、一次元の Co 系で示唆されているような電荷の不均化が起きていると、高電場によって不均化が融解して低抵抗状態になることが予想される。もしこの仮定が妥当であれば、非線形伝導性には不均化の度合いに関する情報が含まれていると考え、一連の測定を行った。

two-leg ladder 構造を持つ部分酸化結晶 $[PXX][Fe(Pc)(CN)_2]_2$ (以下 Fe(1,0) salt : 図 1) について、常圧における I-V 挙動の温度変化を測定したところ、40 K 以下の温度領域において負性抵抗を観測した(図 2)。また、

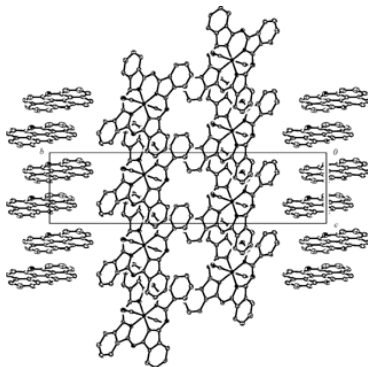


図 1 Fe(1,0) salt に見られる
Two-leg ladder 構造

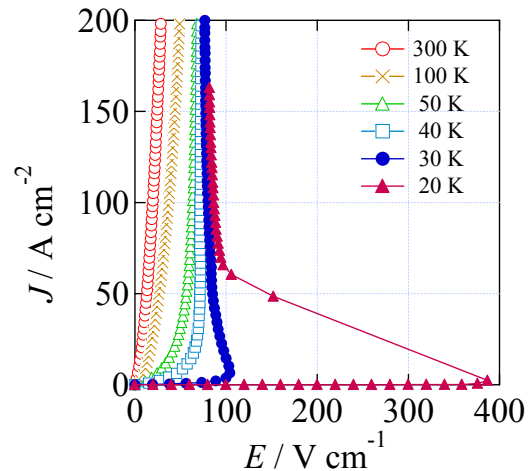


図 2 Fe(1,0) salt の常圧における I-V 特性

d スピンを含まない、中心金属に非磁性の Co^{III} を用いた同形結晶 $\text{Co}(1,0)$ salt についても同様の測定を行ったが、負性抵抗は 7 K 以下で現れた。3 kbar の圧力下において、Fe 系と Co 系では負性抵抗が観測される温度 T_{neg} がそれぞれ 50 K 及び 15 K であった(図 3、4)。常圧における値がそれぞれ 40 K 及び 7 K であることから、加圧により各系の T_{neg} は上昇している。これは、直流四端子法による比抵抗測定から求めた活性化エネルギーが低圧領域では増加していること(図 5)と対応していると考えられる。さらに圧力を加えると、この負性抵抗は抑制され、 T_{neg} は低温側へシフトする(図 6)。

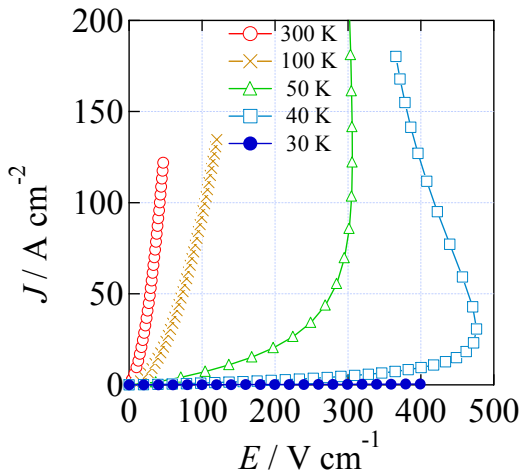


図 3 Fe(1,0) salt の 3 kbar における I-V 特性の温度変化

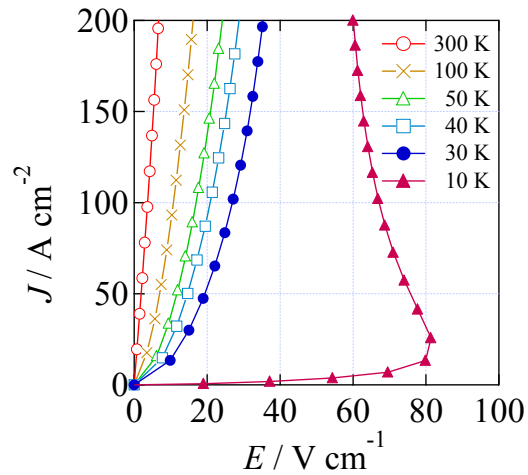


図 4 Co(1,0) salt の 3 kbar における I-V 特性の温度変化

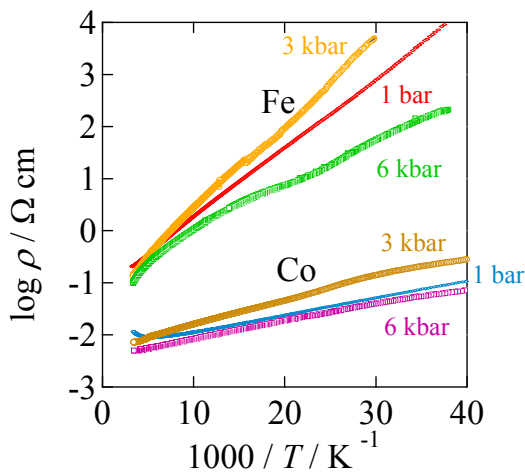


図 5 Fe(1,0) salt と Co(1,0) salt の各圧力における比抵抗

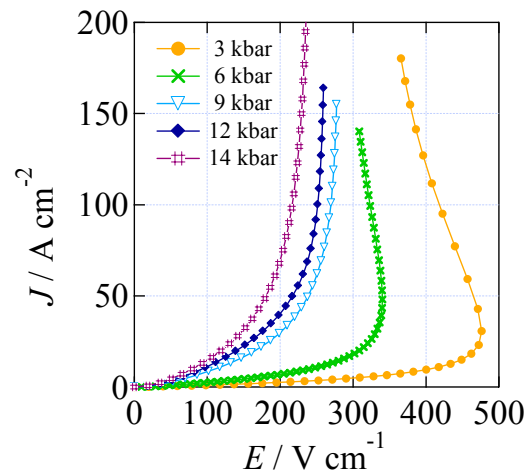


図 6 Fe(1,0) salt の 30 K における I-V 特性の圧力変化

この他 1-D chain や 2-D sheet 構造を持つ化合物についても同様の実験を行い、その結果について報告する予定である。また、常圧において、磁場下における I-V 特性の測定を行い、磁場の印加によりこの負性抵抗がどのような変化を示すのかについても調べる予定である。