

電荷秩序を有する環状チアジラジカル錯体の結晶構造と伝導特性

(名大院理¹, 名大物質国際研², CREST³) 松浦恭平¹, 水津理恵²,
阿波賀邦夫^{2,3}, 仁科靖生¹, 岡崎竜二¹, 寺崎一郎¹

Crystal structures and conducting properties of charge-ordered thiazyl radical complexes

(Graduate School of Science, RCMS and CREST, Nagoya Univ.) Kyohei Matsuura, Rie Suizu,
Kunio Awaga, Yasuo Nishina, Ryuji Okazaki, Ichiro Terasaki

【序】

Naphto(1,2-*d*: 6,5-*d'*)bis(1,2,3)dithiazole (NT, 図1) は TTF と同程度の酸化電位を有し、様々な陰イオンやアクセプター分子と電荷移動錯体を形成する。我々はこれまでに NT と MCl_4^- ($M = Ga, Fe$) との 3:1 塩が結晶中で三次元的な電荷秩序を有していること、またその電流一電圧特性が室温、低電場の温和な条件下においてオームの法則に従わない非線形伝導を示すことを報告してきた[1]。今回、我々は新たに AuI_2^- を対イオンに用いた電荷移動錯体 $NT_5[AuI_2]_4$ を合成し、対イオンが構造や物性に与える影響を調べた。また非線形伝導の原因の一つとして考えられているジュール熱の寄与を見積もるため、電流下でのサンプル温度の上昇を考慮した伝導度測定を行なった。

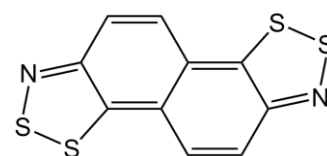
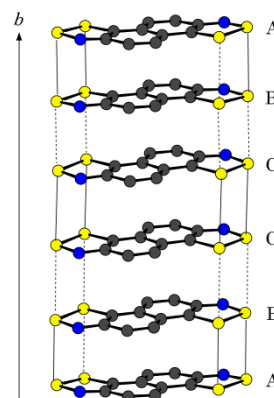


図1 NTの分子構造

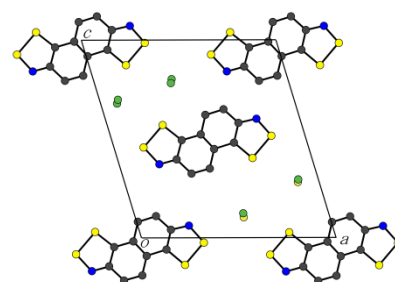
【実験】

NTは既報の方法[2]により合成した。 $NT_5[AuI_2]_4$ は支持電解質として $TBA \cdot AuI_2$ 塩を、溶媒として 1,2-ジクロロエタン:二硫化炭素=1:1 溶媒を用い、電解法により作成した。電流一電圧特性はジュール熱による温度上昇を極力防ぐため、パルス電流(パルス間隔: 500 ms, 印加時間: 50 ms, 遅延時間: 20 ms)を掃引して測定した。一方、サンプル温度を考慮した伝導度測定では、直流電流を印加した状態で、サーモグラフィを用いてサンプル温度を直接測定した。



【結果および考察】

図2に 173 Kにおける X線結晶構造解析の結果を示す。単位格子内には 5つの NT 分子と 4つの AuI_2 分子が存在し、分離積層型の構造を形成していた。NT 分子は π - π 相互作用により、*b* 軸方向に積層しており、図2に示すような S...S 近接を持っていた。また AuI_2 分子も *b* 軸方向へ一次元鎖を形成し、NT の各カラ

図2 $NT_5[AuI_2]_4$ の結晶構造

ムの間に存在し、S-I および S-Au 間で van der Waals 半径の和よりも短い近接が見られた。一般にチアジラジカルの電荷は結晶中の S-S もしくは S-N 結合長から求めることができ、NT の場合は電荷と S-N 結合長の間に負の相関がある[1]。その関係より NT₅[AuI₂]₄ について各 NT の電荷を求めると図 2 中 A, B, C で示す NT はそれぞれ +0.6, +0.8, +0.9 となり、結晶を通して一次元的な電荷秩序を有していることがわかった。

抵抗率は室温において ~15 Ωcm と比較的低い値を示し、電荷秩序の存在から予想されるような半導体的な挙動を示した。電流-電圧測定では図 3 に示すように NT₃MCl₄ の場合と同様、室温、低電場 ($T = 296 \text{ K}$, $E_T = 80 \text{ Vcm}^{-1}$) の温和な条件下で負性抵抗が観測された。一方、直流電流下でのサンプル温度測定では電力値に比例した温度上昇が観測されたが、 $J = 70 \text{ Acm}^{-2}$ の際でも温度上昇は 25 K 程度であり、電流印加によるサンプル温度の上昇はそれ程大きくないことがわかった。図 4 に抵抗率の温度依存性を示す。グラフから明らかなように、サンプル温度上昇の寄与を補正した場合においても、サンプルの抵抗率は電流密度に依存し、変化していることがわかる。また、各電流密度において、アレニウスプロットをとり活性化エネルギーを求めると、電流値が大きくなるにつれて活性化エネルギーが減少し、 $J = 50 \text{ Acm}^{-2}$ において元の 50% 以下になった。

以上の結果から NT 錯体の非線形伝導について以下のようなことが示唆される。電流を印加するとジュール熱によりサンプル温度が上昇するため、抵抗率は小さくなる。しかし、サンプル温度の上昇の寄与を補正した後でも、抵抗率が電流密度に依存することから、電流印加によって、電子構造自体も変化していることが考えられる。さらに、電流印加によって活性化エネルギーが下がることから、電流印加後の電子状態は相対的にエネルギーギャップが小さな状態であり、そのため低温ほど非線形伝導が顕著になる。当日は圧力下での伝導度測定や磁気測定の結果を示すとともに、NT₃MCl₄ との比較から、構造と物性の関係について議論する。

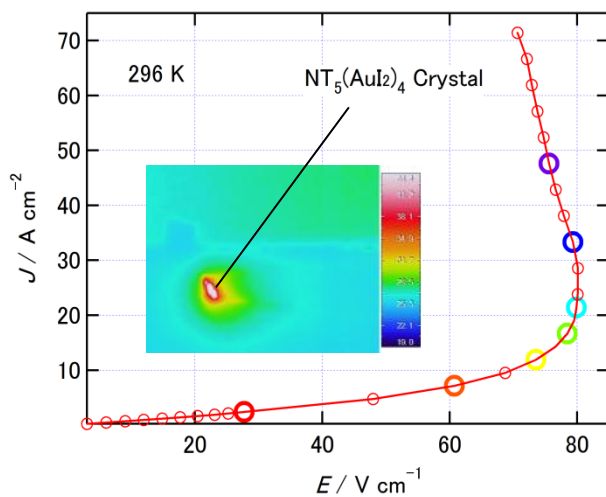


図 3 NT₅[AuI₂]₄ の電流-電圧特性(太丸はそれぞれ図 4 の電流密度に対応)。Inset は 296 K, 70 Acm⁻² におけるサーモグラフィ画像

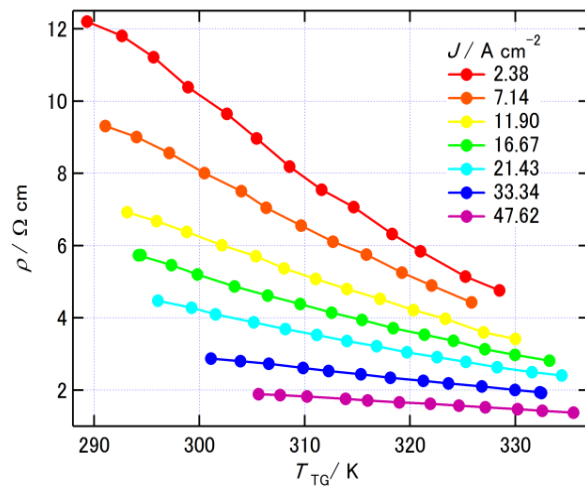


図 4 各電流密度における抵抗率の温度依存性

[1] K. Okamoto, T. Tanaka, W. Fujita, K. Awaga and T. Inabe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4516 (2006).

[2] T. M. Barclay, I. J. Burgess, A. W. Cordes, R. T. Oakley and R. W. Reed, *Chem. Commun.*, 1939 (1998).