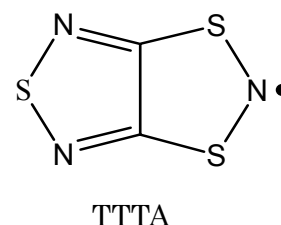


環状チアジラジカル TTTA に対する圧力及びドーピング効果

(名大院理・名大物質国際セ・北大院理) ○田中利幸・白井貴博・藤田渉・阿波賀邦夫・稲辺保

【序論】

ヘテロ環状チアジラジカルは、分子性導体あるいは磁性体として、新規な物性の発現が期待されている。その一種である 1,3,5-Trithia-2,4,6-triazapentalenyl (TTTA) は、室温付近で常磁性－反磁性転移を示し、100K 近い双安定領域を持つことが分っている。これは分子デバイスとしての可能性を示しており、このためには双安定の温度領域や磁化率の大きさを制御



することが必要である。また、TTTA 高温相は 1 サイトに 1 電子が局在するモット絶縁体であるため、結晶構造を保持したままキャリアをドーピングすることができれば極めて特異な電気物性を示す可能性がある。本研究では、TTTA に対する圧力及効果を調べるとともに、TTTA は CV 測定などからドナーであることが知られているので、ヨウ素ドーピングについても検討した。

【圧力効果】

圧力をかける際には Be-Cu クランプ式ピストンシリンダーセルを用い、静水圧をかけることで加圧した。圧力セルは大きな反磁性磁化率を持っており TTTA の磁化率を見積もりにくい。そのため、セルにチタン線を巻くなどして圧力セルの反磁性磁化率の影響を軽減した。その結果、比較的小さな圧力で相転移温度が高温側にシフトした。双安定領域の中心は室温付近に移動し、双安定性を制御することができた。また、 $T_{c\downarrow}$ の方が $T_{c\uparrow}$ よりも温度変化が大きく、圧力に対し敏感であるといえる。転移温度の圧力依存性を計算したところ、 $dT_{c\uparrow}/dp=11 \text{ K GPa}^{-1}$ 、 $dT_{c\downarrow}/dp=26 \text{ K GPa}^{-1}$ となった。仮に、クラウジウス－クラペイロンの式を用いて両転移温度の圧力依存性を

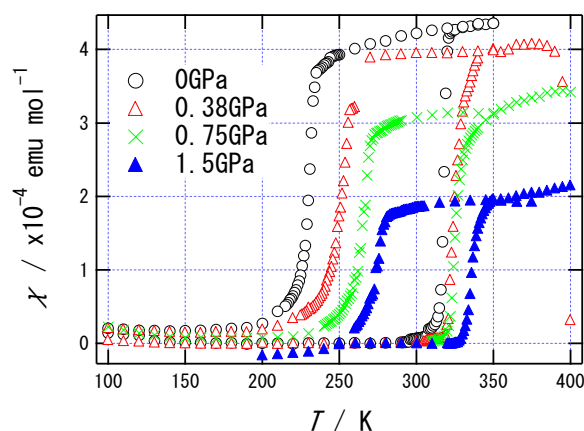


図 1. 圧力下での磁化率の温度依存

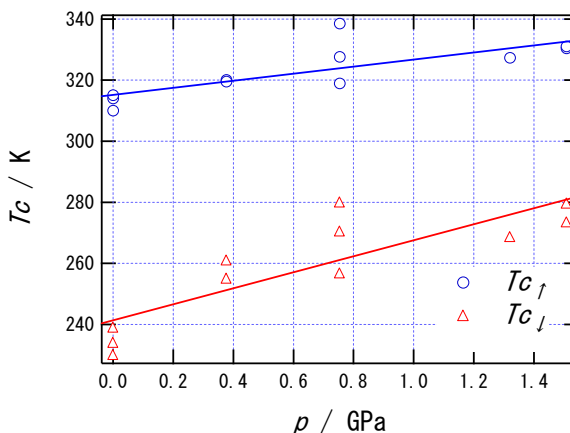


図 2. 転移温度の圧力依存

計算すると、 $dT_{c1}/dp=68\text{ K GPa}^{-1}$ 、 $dT_{c1}/dp=50\text{ K GPa}^{-1}$ となり、オーダー程度は一致していた。常磁性磁化率は圧力とともに減少した。しかし、圧力セルのバックグラウンドが非常に大きく、これを完全に補正することが出来ているかどうかを現在調査中である。

【ドーピング効果】

TTTA は溶液状態で不安定であるため、溶媒中でアクセプターと混合する方法では電荷移動錯体を得ることが困難であった。そこで本実験では TTTA をヨウ素蒸気にさらしてドーピングを行った。ヨウ素雰囲気での伝導度変化を測定するために図 4 に示す装置を製作した。端子などの金属部位に耐ハロゲン性グリースを塗布し保護した。昇華精製により得られる TTTA の高温相ブロック状結晶をサンプルとし、装置内を減圧し電気伝導度の時間変化を調べた。

図 4 に伝導度の時間変化を示す。ドーピング開始直後から徐々に伝導度は上昇し、10 時間程経過した時点で急激に増加した。その後伝導度は一時的に減少するが、さらにドーピングを続けることで再度上昇を開始した。このような伝導度の上昇は数日続き、最大で 10^4 倍まで増加したがその後は緩やかに減少した。

ドーピング後のサンプルは空気に不安定で、装置の減圧をとくと 10 分ほどで伝導度が $1/10$ 以下に減少してしまった。当日は伝導度の温度依存性、ESR 及び磁化率の測定結果、さらに共昇華法で合成した TTTA $\cdot$ I の物性とあわせて議論する予定である。

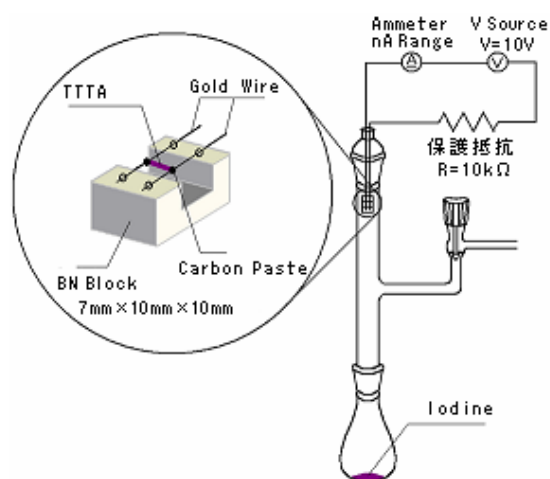


図 3. ヨウ素ドーピング伝導度測定

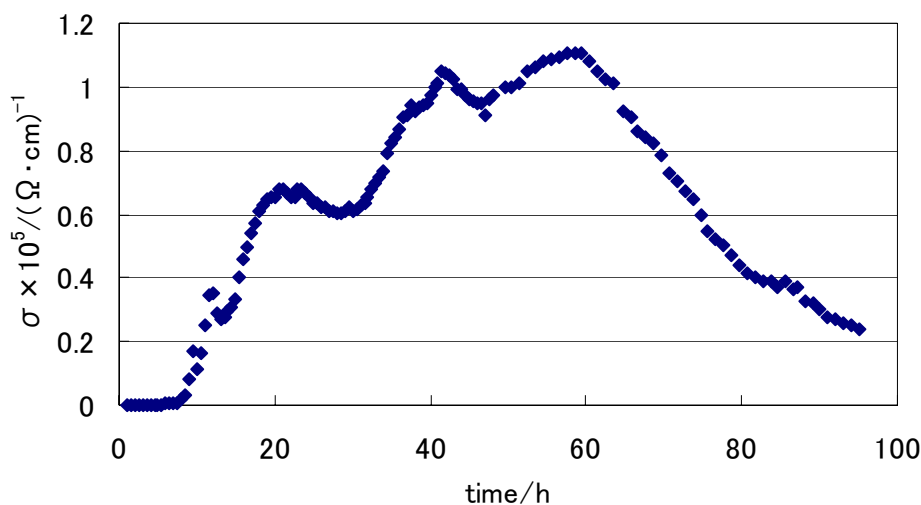


図 4. ヨウ素ドーピング時の伝導度の時間変化