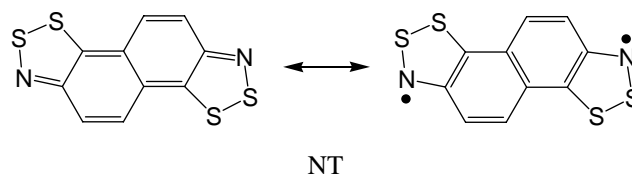


DDAA 型構造を有する電荷移動錯体[NT][TCNQ]における非線形伝導

(名大院理¹, 名大RCMS²)○野村 賢司¹, 岡本 健太郎¹, 田中 利幸¹, 藤田 渉², 阿波賀 邦夫²

【序】

環の骨格に窒素や硫黄の原子を用いたチアゾール環化合物は、 $S \cdots S$ および $S \cdots N$ の強い分子間相互作用による近接を有しているため、多次元的ネットワークを形成しやすい。そのため一般に低次元的になりがちな有機磁性体、伝導体において、多次元的な相互作用を有するビルディングブロックとして注目されている。キノイド型構造を持つ Naphtho(2,1-*d*:6,5-*d'*)bis([1,2,3]dithiazole) (以下 NT) は閉殻基底状態とともに、バイラジカル的な熱励起状態を持つことが予想されている。また、NT の酸化還元電位は TTF と同程度で、良好なドナーと考えられる。このような特徴から NT は新たな特性を有する有機磁性体、伝導体のビルディングブロックとして期待される。本研究ではドナーに NT、アクセプターに TCNQ を用いて電荷移動錯体を合成し、結晶構造解析および各種物性測定を行った。



【実験結果・考察】

NT と TCNQ との電荷移動錯体は、拡散法、共昇華法、電解法を用いて調整した。いずれの場合も、1 対 1 塩である [NT][TCNQ] が黒色柱状結晶として得られた。[NT][TCNQ] の X 線結晶構造解析結果を図 1 に示す。[NT][TCNQ] は NT と TCNQ が *a* 軸に沿って 2 分子ずつ交互にスタックした DDAA 型交互積層構造を形成していた。カラム間には、(101)面に平行に NT の硫黄原子と TCNQ

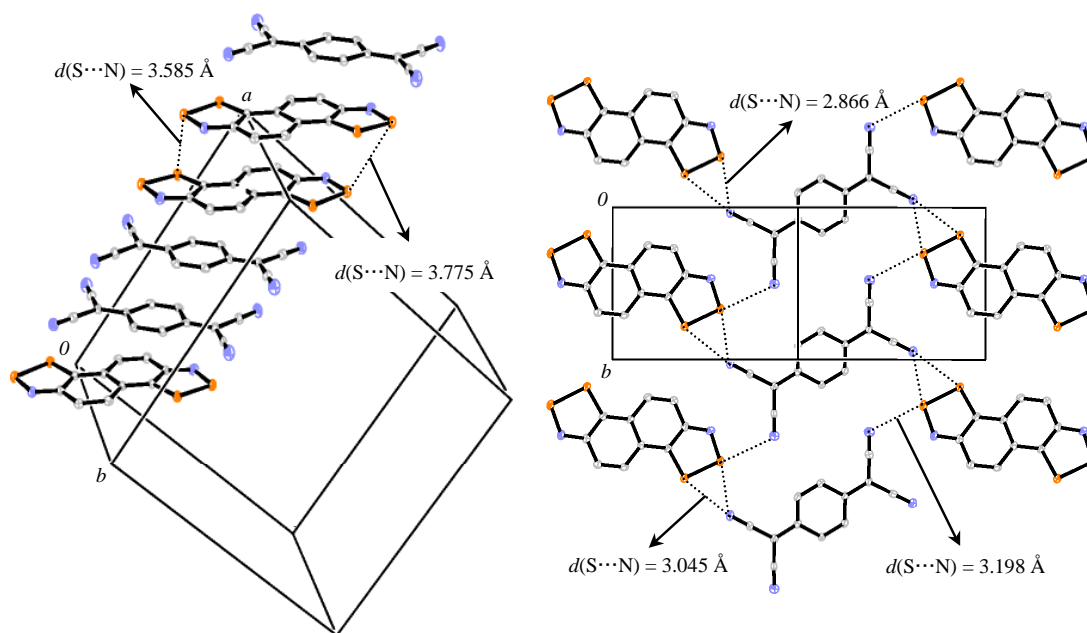


図 1 [NT][TCNQ]の結晶構造

の窒素原子との間に近接が見られ ($d(S\cdots N) = 2.866 \text{ \AA}, 3.045 \text{ \AA}, 3.198 \text{ \AA}$)、カラム間にも強い相互作用が働いていると考えられる。TCNQ の IR スペクトルの CN 伸縮バンドから電荷移動量 (z)を見積もったところ $z = 0.5$ であり、部分酸化状態にあることが分かった。

柱状長軸方向（積層方向）での伝導度測定の結果、室温での比抵抗は $10.6 \text{ k}\Omega \text{ cm}$ であり、半導体的な挙動を示すことが分かった（図 2）。アーレニウスプロットから活性化エネルギーを求めたところ 0.3 eV となった。また他の軸方向でもほぼ同程度の比抵抗の値であった。

柱状長軸方向（積層方向）での電流－電圧特性測定の結果を図 3 に示す。測定には印加電流によるサンプルの温度上昇を防ぐためにパルス電源を用い、また急激な電流の増加によるサンプルの破損を防ぐためにサンプルの抵抗にあわせて保護抵抗を回路に組み込んだ。測定の結果、非線形伝導が観測され、閾値電場以降では負性抵抗現象が観測された。室温での閾値電場は約 4500 V cm^{-1} と、K・TCNQのそれとほぼ同程度であった。また、他の軸方向でも同程度の閾値電場が得られた。

今回の研究では、DDAA 型交互積層構造を有する[NT][TCNQ]において、非線形伝導を観測することができた。この現象はもともとの高抵抗の状態に対し、印加電場によって現れる低抵抗の状態を持つために現れる。この低抵抗の状態は、閾値以降の電場の印加により電気伝導のパスが形成されるため現れると考えている。また従来の有機半導体物質では積層方向以外では閾値電場が 1 桁ほど跳ね上がるのに対し、[NT][TCNQ]ではあまり変化がない。これは[NT][TCNQ]の有する多次元的なネットワークの形成に由来するものと考えられる。

当日は磁気測定の結果も併せて報告する予定である。

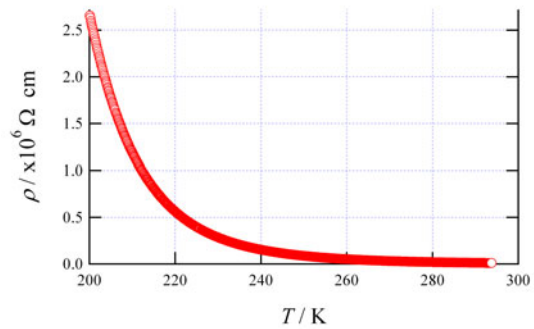


図 2 [NT][TCNQ]の抵抗率の温度依存性

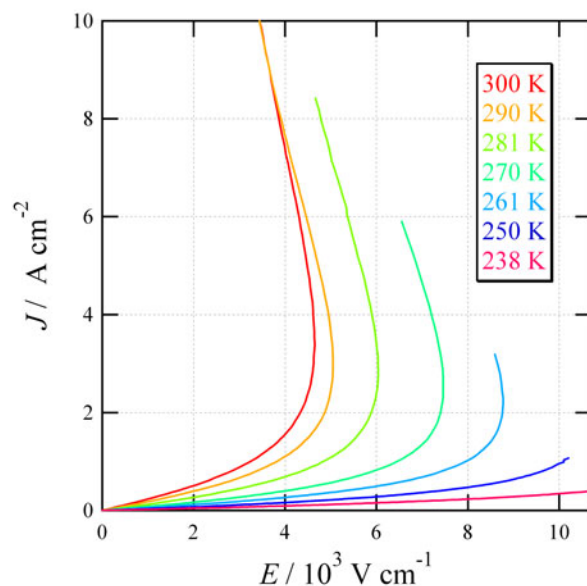
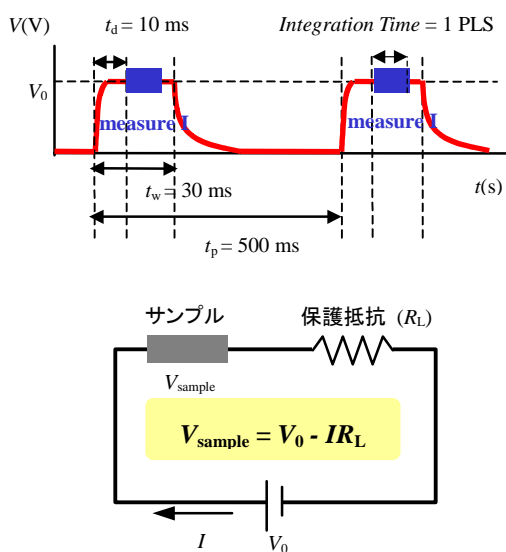


図 3 [NT][TCNQ]の非線形伝導(右)および測定に用いた回路図(左上)とパルス電源の波形(左下)