

チアゾール系ドナー NT の部分酸化塩における電荷秩序と非線形伝導

(名大院理¹、名大RCMS²、北大院理³)○岡本 健太郎¹、野村 賢司¹、田中 利幸¹、藤田 渉²、阿波賀 邦夫²、稲辺 保³

【序】

半導体から金属、超伝導体、磁性などとの複合物性へと大きな進展を遂げた有機伝導体研究であるが、一方ではデバイス化へ向けた「応用特性」探索とでもいべき新たな研究展開が重要性を増している。その一例として非線形伝導特性が挙げられる。この現象自体は以前から知られているが、デバイスを指向した際には室温、低電場という条件下での発現が重要である。

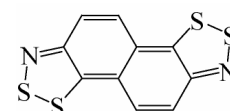
今回用いたチアゾール系ドナーであるNaphtho(2,1-*d*: 6,5-*d'*)bis([1,2,3]dithiazole) (NT)は、結晶状態において $S^{\delta+} \cdots N^{\delta-}$ 分極による多次元ネットワークを形成し、またその酸化還元電位はTTFと同程度であるため、新たな分子性導体の構成要素として期待されている。本研究では電解法によりNTと種々のアニオンとの電荷移動錯体を合成し、得られた結晶に対し伝導度、電流-電圧特性および電場下でのEPR測定を行った。

【実験および結果】

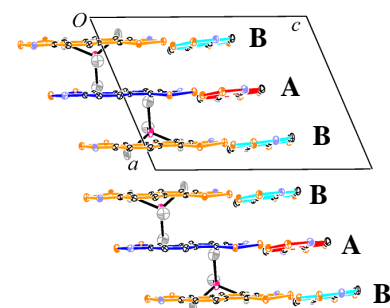
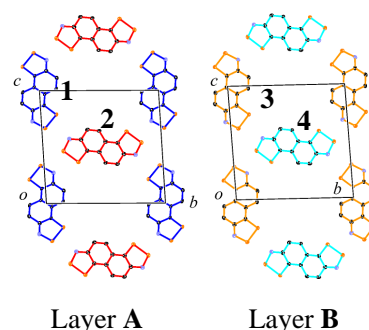
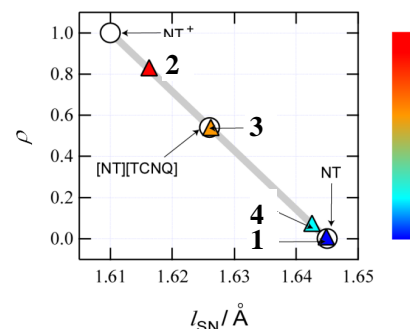
支持電解質として $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{GaCl}_4]$ を用い、緑色針状結晶 $[\text{NT}]_3[\text{GaCl}_4]$ を得た。その結晶構造解析の結果を図1に示す。わずかに異なる4種類のNT分子が、 $S \cdots N$ 原子間近接を介して bc 面上で2種類の正方格子状ネットワーク層を形成し、また a 軸方向に π 積層していた。NT分子の電荷と S - N 結合長との関係を、他に得られたNT錯体について系統的に調べたところ、これらには相関があることを見出した

(図2)。その関係を用いると、各NTの電荷は $+0.8, +0.5, +0.1, 0$ となった。図1の各NT分子の色はそれぞれの電荷を示している。レイヤー内、レイヤー間ともに、Charge-RichとCharge-Poorの分子が交互に並んでおり、3次元的な電荷秩序状態を取ることが判明した。なお測定は300 Kおよび173 Kで行い、どちらも同じ結果を示すことを確認した。

単結晶伸長方向 (a 軸方向) の伝導度は $\sigma_{\text{RT}} = 0.6 \text{ Scm}^{-1}$ ($\Delta E = 0.18 \text{ eV}$) で、電荷秩序の形成から予想されるように半導体的であった。ジュール熱による温度上昇を極力防ぐため、パルス電源を用いて電流密度 J -電場 E 特性を測定



NT

図1 $[\text{NT}]_3[\text{GaCl}_4]$ の結晶構造図2 NT分子の電荷と S - N 結合距離の相関

した。結果を図3に示す。室温においても顕著な非線形伝導が観測され、また、これまでに報告された他の有機半導体結晶より一桁ほど小さい閾電場 $E_T \sim 100 \text{ V cm}^{-1}$

(白丸)以降で負性抵抗現象が見られた。温度の低下に伴い非線形性はより顕著となり、 E_T にも温度依存性が見られた。

E_T 付近における結晶の電子状態の変化を観察するため、電場下での単結晶EPRスペクトルを測定した。装置の概略を図4に、結果を図5および図6に示す。シグナルの線幅はほとんど変化しなかったのに対し、吸収強度は電場をかけるにつれて徐々に減少した。なお図5で、322.5mT付近の変化しないピークは導線(Cu)由来である。

支持電解質として $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{FeCl}_4]$ を用いた場合においても、同様の3:1塩を得た。結晶構造、電流-電圧特性測定の結果、ともにGa塩と同様の電荷秩序および非線形伝導を観測した。電場下のEPR測定も試みたが、 Fe^{3+} 由来の大きな吸収にNTの吸収が隠れてしまい、電場による吸収の変化は確認できなかった。

【考察】

このような非線形伝導が起こる原因として、電場により結晶の一部のみで電荷秩序が乱れ、高伝導状態となることが考えられる。結晶全体の変化ではないために観測されるシグナルの線幅は変化せず、その一方で、高伝導状態となった部分では、不対電子の非局在化、つまり電荷秩序の乱れにより線幅が極度に広がり、シグナルが観測できなくなったと考えられる。結果として、高伝導状態となった部分の割合が吸収強度の変化として現れたと考えられる。

また、室温、低電場で非線形伝導を観測できた要因として、この系がドナー分子のみで3次元的な電荷秩序を形成していたことが考えられる。

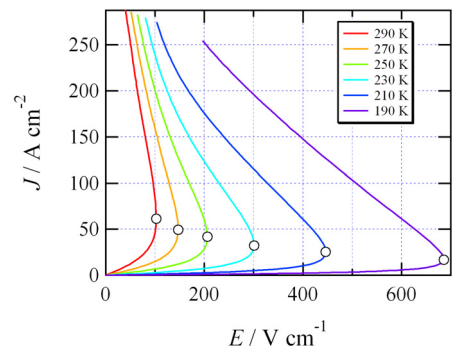


図3 NT₃GaCl₄のa軸方向のJ-E特性

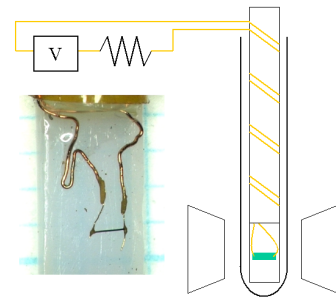


図4 電場下のEPR測定装置概略図

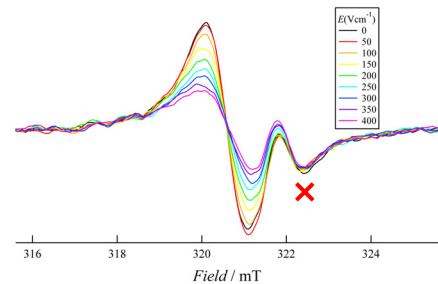


図5 電場下におけるNT₃GaCl₄のEPRシグナルの変化

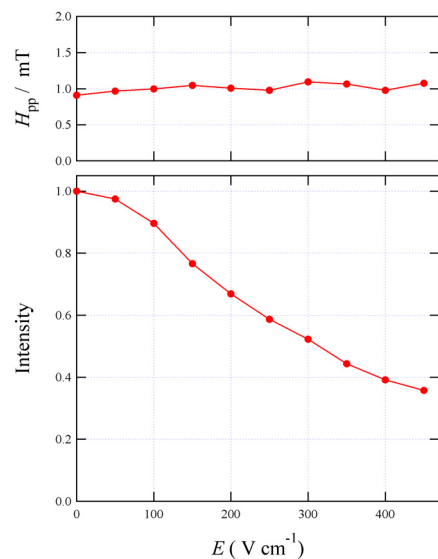


図6 NT₃GaCl₄のEPR線幅と吸収強度の電場依存性