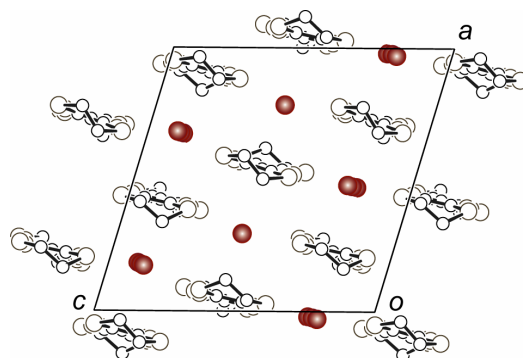
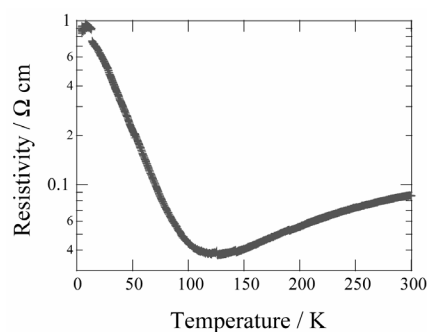
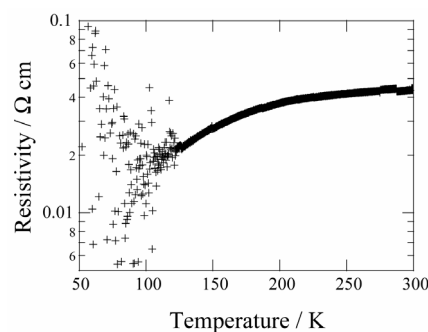


異常に高い酸化状態をもつ $\text{ET}_3(\text{Br}_3)_5$ 塩の金属的導電性(北大院理¹、北大創成²、東大物性研³、東工大院理工⁴)○峯廻洋美¹、内藤俊雄^{1,2}、稲辺保¹、松田真生³、田島裕之³、坂東祥匡⁴、森健彦⁴

我々は ET を Br を含む電解質とともに chloroform / methanol 混合溶媒中で電解酸化することにより異常な組成をもつ部分酸化塩、 $\text{ET}_3(\text{Br}_3)_5$ が得られることを見出して以来、そのキャラクター化を進めてきた。この塩は図 1 に示すように伝導層間だけでなく層内にも Br_3^- アニオンが入り込んだ結晶構造をもっており、ドナー：アニオン比は 3：5 である。それゆえ、ET は部分酸化塩としては異常に高い酸化状態にあり、特異な物性の発現が期待される。我々はこれまでにこの塩の結晶構造および輸送特性について報告してきた^{[1], [2]}。しかしながら、低温領域における輸送特性には未解決の問題があった。

図 1 $\text{ET}_3(\text{Br}_3)_5$ 塩の結晶構造

この塩は ET が +1 以上の電荷をもつにもかかわらず高い導電性をもっている。これまでに報告した伝導度測定の結果を図 2 に示す。単結晶を用い、結晶の成長方向である c 軸および $a + c$ 軸方向について行った測定では、どちらも約 100 K 付近まで金属的な伝導挙動がみられる。しかし c 軸方向への測定では、図 2(a) のように 100 K 以下で抵抗値が温度の下降に伴い緩やかに上昇していく。このような伝導挙動は、2–300 K の温度領域で温度に依存せずほぼ一定の小さな値を示す磁化率の測定結果とは矛盾するように思われる。また、 $a + c$ 軸方向への伝導度測定に至っては図 2(b) のようにおよそ 120 K から測定値がばらつき始める。測定値の全体的な挙動は低温でも金属的であるようにみえる。しかしながら測定値のばらつきの幅は温度の下降とともに増大していくため、正しい伝導挙動を観測

図 2 (a) c 軸方向への比抵抗測定図 2 (b) $a + c$ 軸方向への比抵抗測定

できているとは言い難い。このような挙動はサンプルによらずいつも同じようにみられるものであり、昇温過程ではばらつきは徐々に収まり降温過程と同じ金属的な挙動を辿る。よってサンプル結晶自体には質やクラック等の問題はないと考えられる。

これまでこの塩の比抵抗の温度依存性は以下のような四端子法で測定してきた。電流端子間に、例えば $20 \mu\text{A}$ と $10 \mu\text{A}$ の直流電流を交互にかけ、それぞれの電流で電圧端子間の電位を読み、電流-電圧の傾きから抵抗値を求めた。電流値は $5 \mu\text{A}$ から $100 \mu\text{A}$ の幅で変化させたが、基本的にはオーミックな挙動を観測している。一方、ロックインアンプを用いた伝導度測定を行ったところ、 c 軸方向への測定でみられていた抵抗値の上昇は観測されず、低温まで金属的な導電性を保持する結果が得られた。また、 $a+c$ 軸方向についても 120 K 以下でのデータのばらつきはみられず、低温領域でも金属的であるとの結果を得た(図 3)。なお室温から 100 K 付近までの伝導挙動についてはどちらの軸方向もこれまでの測定結果とほぼ同じであった。これらの結果は磁化率の測定結果から予想される伝導挙動と符合するものである。一方、熱電能の温度変化(図 4)は単純な金属的挙動ではなく、 70 K 付近で傾きが反転している。バンド計算ではフェルミ面には電子とホールの両方の領域があり、この温度付近でのキャリアの性格の変化が伝導度の測定に影響を与えているのかもしれない。

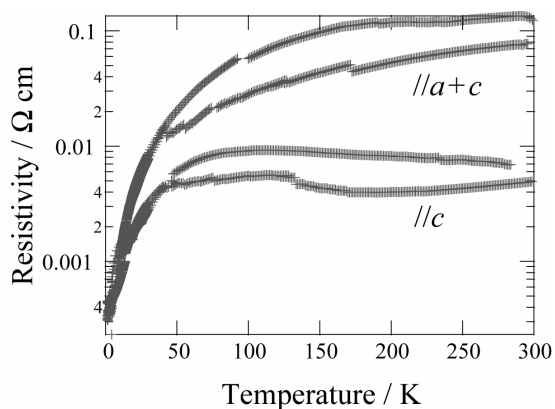


図 3 伝導度測定(ロックインアンプ使用)

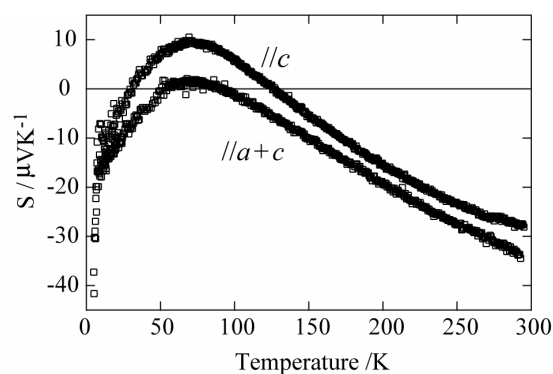


図 4 熱電能の温度変化

現在は伝導度の測定法を再検討するとともに、これまでに得た物性測定の結果とあわせて $\text{ET}_3(\text{Br}_3)_5$ 塩の物性解明を進めている。伝導度測定および低温における輸送特性の詳細は当日報告する。

[1] H. Minemawari, *et al.*, *ChemLett.*, **36**, 74 (2007)

[2] 峯廻他、分子構造総合討論会 2006