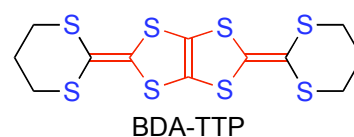


## 直線状アニオンを用いた BDA-TTP 塩の構造と物性

(兵庫県大院物質理\*, 首都大院理工\*\*) ○改發 敬之\*, 坪 広樹\*, 中辻 慎一\*, 山田 順一\*  
菊地 耕一\*\*

【序】我々は一連の BDA-TTP 系超伝導体の開発に成功しており、中でもトリハライドアニオンとの塩である  $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>X (X = I<sub>3</sub>, IBr<sub>2</sub>) が静水圧下あるいは一軸圧下において高い開始温度で超伝導体に転移することを見出している [I<sub>3</sub> 塩、 $T_c = 10.5$  K (10 kbar) ; IBr<sub>2</sub> 塩、 $T_c = 8.0$  K (5.5, 6 kbar//*c*-axis)]。そこで、I<sub>3</sub><sup>-</sup>および IBr<sub>2</sub><sup>-</sup>アニオンと同様な直線状アニオンを用いて BDA-TTP 塩の作製に着手した。今回、X 線構造解析に成功した ICl<sub>2</sub> 塩、CuCl<sub>2</sub> 塩、AuBr<sub>2</sub> 塩、Au(CN)<sub>2</sub> 塩の構造と伝導挙動・磁氣的挙動について報告する。

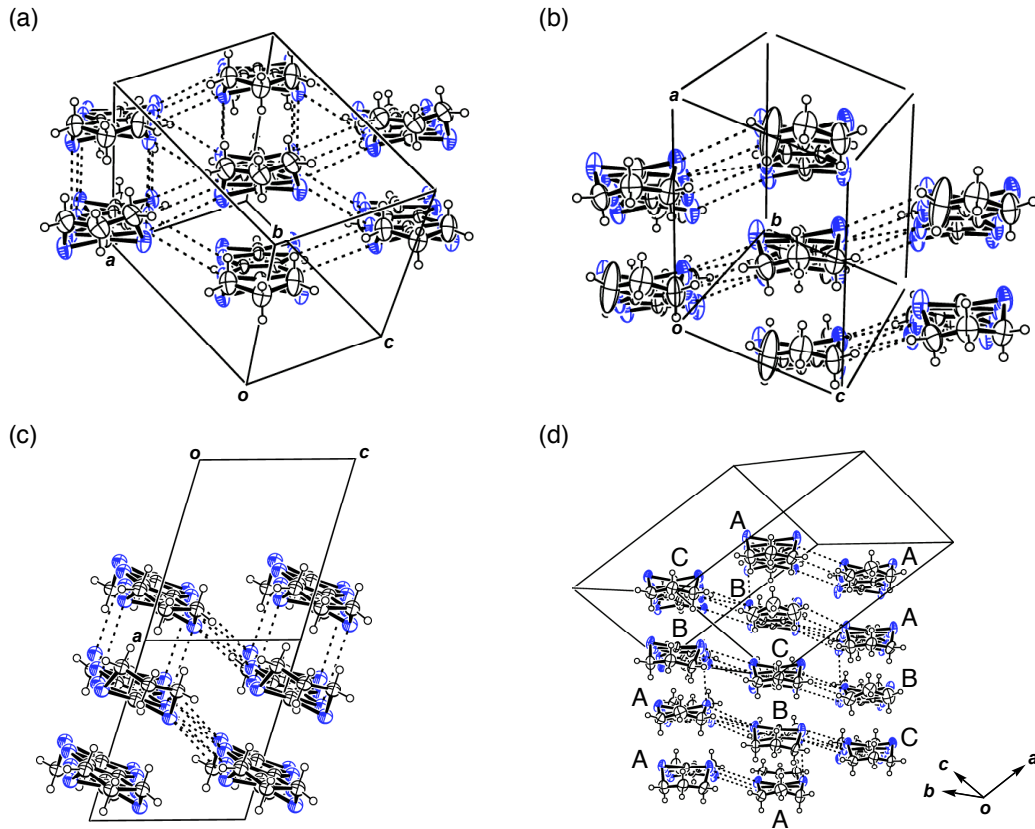


【結果】BDA-TTP の CuCl<sub>2</sub> 塩の単結晶は、BDA-TTP を含む CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 層と CuCl<sub>2</sub> を含む EtOH 層を接触させることにより作製した。ICl<sub>2</sub> 塩、AuBr<sub>2</sub> 塩、Au(CN)<sub>2</sub> 塩の単結晶は、制御電流電解法で作製した。さらに、様々な溶媒を用いて AuI<sub>2</sub> 塩の作製を試みたが、現在のところ、AuI<sub>2</sub> 塩の単結晶作製には成功していない。今回新たに作製した直線状アニオンとの BDA-TTP 塩の結晶学的データを Table 1 にまとめる。

**Table 1.** Crystallographic Data of BDA-TTP Salts with Linear Anions

	(BDA-TTP) <sub>2</sub> ICl <sub>2</sub>	(BDA-TTP) <sub>2</sub> CuI <sub>2</sub>	(BDA-TTP) <sub>2</sub> AuBr <sub>2</sub>	(BDA-TTP) <sub>5</sub> [Au(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>
crystal system	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> /Å	8.8383(12)	9.262(4)	9.0280(13)	14.791(13)
<i>b</i> /Å	16.6883(19)	16.149(3)	16.4286(19)	17.170(14)
<i>c</i> /Å	6.5390(8)	6.532(12)	6.4709(9)	9.731(5)
$\alpha$ /deg.	92.820(11)	90.820(15)	98.512(11)	96.29(6)
$\beta$ /deg.	110.743(9)	106.80(2)	104.802(12)	99.58(6)
$\gamma$ /deg.	90.944(11)	74.841(18)	90.926(12)	112.87(7)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	900.27(19)	900.8(4)	916.2(2)	2204(3)
<i>Z</i>	1	1	1	1
<i>R</i>	0.031	0.066	0.043	0.075
<i>R</i> <sub>w</sub>	0.043	0.100	0.052	0.086
anion length/Å	8.70	7.73	8.66	9.27

$\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>X (X = I<sub>3</sub>, IBr<sub>2</sub>)と同様に、ICl<sub>2</sub> 塩、CuCl<sub>2</sub> 塩、AuBr<sub>2</sub> 塩は 2:1 (ドナー : アニオン) の組成比を有し、ドナー配列は  $\beta$  型であった (Figures 1a–c)。ICl<sub>2</sub> 塩と AuBr<sub>2</sub> 塩のドナー層では、スタック内およびスタック間において van der Waals 半径の和 (3.70 Å) より短い S⋯S 接触が観測された。しかし、CuCl<sub>2</sub> 塩のドナー層では、スタック間には S⋯S 接触が存在していたが、スタック内には S⋯S 接触が観測されなかった。一方、Au(CN)<sub>2</sub> 塩のドナー配列は  $\beta$  型であったが (Figure 1d)、ドナーとアニオンの組成比は 5:2 であった。この塩のドナー層には、結晶学的に独立した三つの BDA-TTP 分子 (A, B, C) が存在していた。



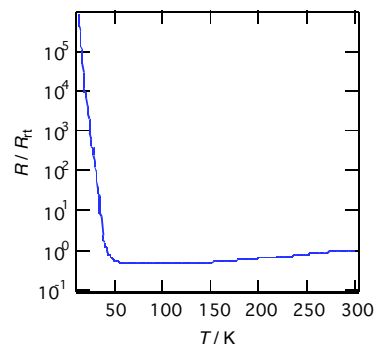
**Figure 1.** Donor arrangements in  $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> (a),  $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>CuCl<sub>2</sub> (b),  $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>AuBr<sub>2</sub> (c), and  $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>5</sub>[Au(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (d).

常圧下での ICl<sub>2</sub> 塩、CuCl<sub>2</sub> 塩、AuBr<sub>2</sub> 塩、Au(CN)<sub>2</sub> 塩の伝導挙動を、 $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>X (X = I<sub>3</sub>, IBr<sub>2</sub>) の伝導挙動と共に Table 2 にまとめる。AuBr<sub>2</sub> 塩は、 $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>X (X = I<sub>3</sub>, IBr<sub>2</sub>) と同程度の活性化エネルギーを有する半導体的挙動を示した。

この塩の結晶は 250 K 付近で破壊したため 250 K 以下の伝導度は測定できなかったが、磁化率を測定したところ、250 K 付近でヒステリシスが観測された。降温過程において磁化率が減少し始める温度と、伝導度測定において結晶が壊れる温度はほぼ一致した。CuCl<sub>2</sub> 塩、Au(CN)<sub>2</sub> 塩の伝導挙動は半導体的であり、比較的大きな活性化エネルギーを示した。注目すべきは、ICl<sub>2</sub> 塩が温度依存性の小さい金属的挙動を示したことである (Figure 2)。BDA-TTP と直線状アニオンとの塩では金属的な塩が得られていなかったため、ICl<sub>2</sub> 塩が初めて金属的挙動を示したことになる。この塩の電気抵抗の温度依存性では、50 K 付近でシャープな金属-絶縁体 (MI) 転移が観測された。また、この塩の磁化率は MI 転移温度付近で急激に減少した。

**Table 2.** Conducting Behavior of BDA-TTP Salts

Anion	D:A	$\sigma_{\text{H}}/\text{S cm}^{-1}$
I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2:1	18 ( $E_{\text{a}} = 54 \text{ meV}$ )
IBr <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2:1	$1.7 \times 10^{-1}$ ( $E_{\text{a}} = 33 \text{ meV}$ )
ICl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2:1	5.1 ( $T_{\text{MI}} = \text{ca. } 50 \text{ K}$ )
CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2:1	$2.9 \times 10^{-4}$ ( $E_{\text{a}} = 260 \text{ meV}$ )
AuBr <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2:1	$8.1 \times 10^{-1}$ ( $E_{\text{a}} = 47 \text{ meV}$ )
Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5:2	$7.2 \times 10^{-3}$ ( $E_{\text{a}} = 130 \text{ meV}$ )



**Figure 2.** Temperature dependence of the relative resistance of  $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub>.