

(MTDH-TTP)₄I₃の低温における構造変化と電子物性

(首都大院・理工*, 兵庫県大院・物質理**) ○小笠原 美紀*, 磯野 貴之*, 兒玉 健*
 菊地 耕一*, 青木 克之**, 坪 広樹**, 山田 順一**

【序】

BDY 骨格を有する新規ドナーとして MTDH-TTP が合成されている(Fig.1(a))。その I₃ 塩は常圧、125K 付近で抵抗が大幅に増加する相転移を起こすが、低温で金属的伝導挙動を示すことが観測されている(Fig.1(b))。このような伝導挙動は他の分子性導体にはあまり見られない珍しい現象である。そこで、今回我々はこの伝導挙動の変化に伴う結晶構造の変化を調べるため、低温 X 線構造解析を行った。また、圧力によりこの相転移がどのように変化するか調べたので報告する。

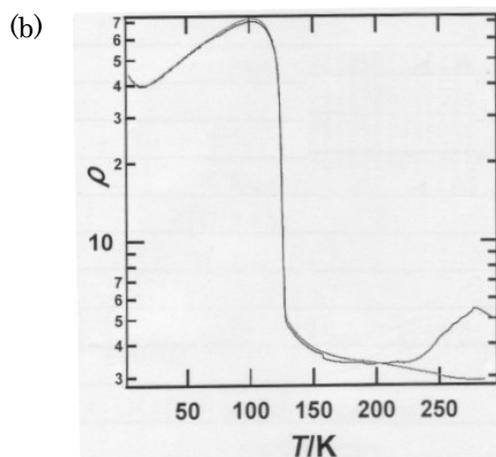
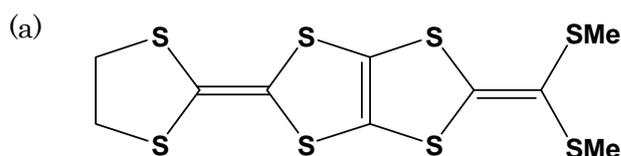


Fig.1. (a) MTDH-TTP (b) (MTDH-TTP)₄I₃の伝導挙動

【実験】

低温 X 線構造解析は Mac Science, DIP 320V を用いて行った。圧力下伝導度測定はダフニーオイルを圧力媒体として四端子法で行った。

【結果と考察】

室温におけるドナー配列とフェルミ面を Fig. 2 に示す。a 軸に沿ってカラム構造を取り、ab 面が伝導面を形成している。また、フェルミ面は二次元的に閉じていて、これは室温における金属的な伝導挙動と対応している。

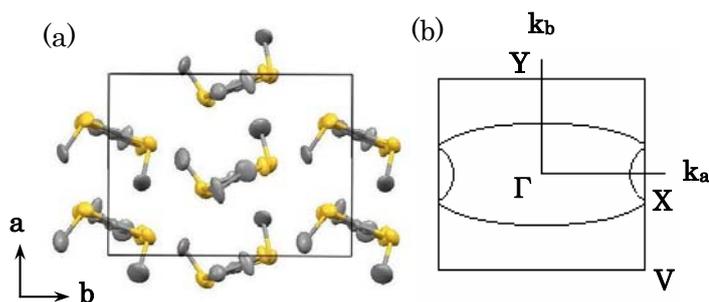


Fig.2. (MTDH-TTP)₄I₃の室温における
 (a)ドナー配列 と(b)フェルミ面

Fig.3 に(MTDH-TTP)₄I₃ の室温から 15K までの格子定数の温度変化を示す。200K までは格子定数は単調に減少し

たが、150K 付近で b 軸 (カラム間) 方向で 2 倍周期の衛星反射が現れ、b 軸が倍化した。衛星反射強度が最も大きくなった試料において 15K で X 線構造解析を行った。結晶学的データを Table 1 に示す。b 軸が倍化した以外に格子定数にあまり大きな変化はなかった。Fig.4 に 15K における (MTDH-TTP)₄I₃ のドナー配列を示す。独立な分子が 2 分子から 8 分子となった。この結晶構造を

もとにバンド構造を求めると、 b 軸の倍化により b 軸方向でフェルミ面が開くが、小さなポケットは残っている (Fig.5)。このため、150K 付近で抵抗が急激に増加するものの、低温でも金属的伝導挙動を示すと考えられる。

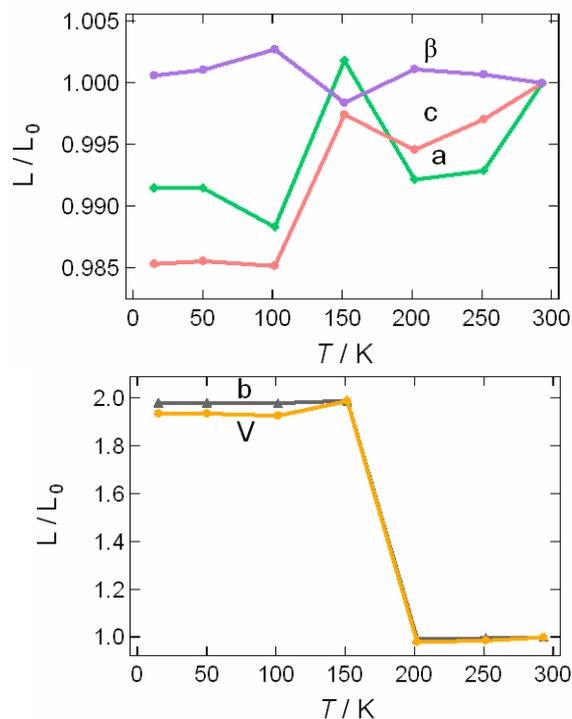


Fig.3. (MTDH-TTP) $_4$ I $_3$ の格子定数の温度変化

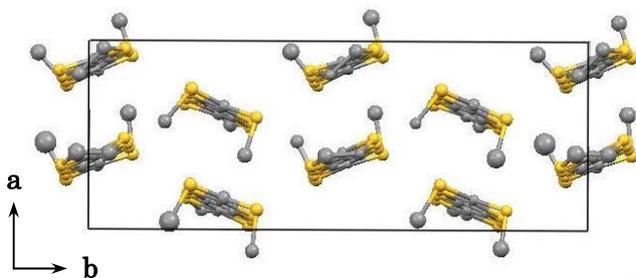


Fig.4. (MTDH-TTP) $_4$ I $_3$ の 15K におけるドナー配列

圧力による電気抵抗の温度変化を Fig.6 に示す。圧力を少しかけることにより抵抗の増加は急激に抑制され、3kbar 以上では転移が消失した。また、高圧下ではより低温に新たな抵抗の異常を観測した。

Table 1. (MTDH-TTP) $_4$ I $_3$ の室温と 15K における結晶学的データ

温度	RT	15K
space group	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
a	9.843(2)	9.759(2)
b	10.901(2)	21.599(4)
c	30.658(3)	30.208(4)
α	—	89.953(11)
β	91.253(9)	91.309(12)
γ	—	90.021(10)
V	3288.8(10)	6365.7(19)
R	0.1075	0.199
Z	2	4

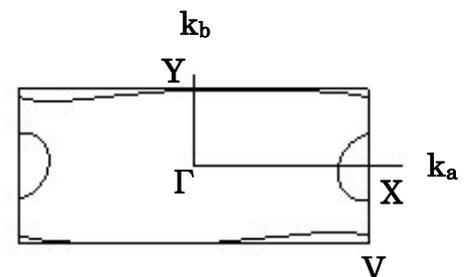


Fig.5. 15K におけるフェルミ面

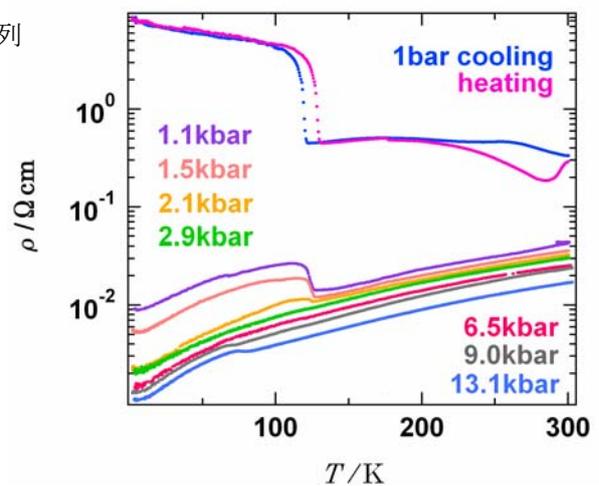


Fig.6. 圧力下における (MTDH-TTP) $_4$ I $_3$ の電気抵抗の温度変化