

α -Me₄N[Pd(dmit)₂]₂ の低温構造及び高压下での電気的性質

(理研) ○崔 亨波、田嶋陽子、大島勇吾、加藤礼三

【序】 準三角格子を持つ、金属錯体 Pd(dmit)₂ のアニオンラジカル塩において、最近、カチオンの嵩高さ等を制御することによりスピン液体状態や Valence bond solid 状態などの新しい電子相が数多く発見されて来た。この系の多くは常圧でモット絶縁体であるが、比較的低い圧力をかけることにより、単量体の HOMO に由来する伝導バンドのバンド幅が広がることによって、金属性、さらには超伝導を示す。その中で、 α -Me₄N[Pd(dmit)₂]₂ は、温度降下に伴い、110 K 付近で構造相転移を伴う半導体-半導体転移を示し、30 K 付近から一旦金属的に振る舞った後、10 K 以下でさらに絶縁化するという不思議な性質を持っている。今回、極低温単結晶 X 線回折装置を用いて 4 K までの構造を測定することにより、各転移の機構を解明したのでその結果と高压下での電気的性質を報告する。

[結果と考察]

α -Me₄N[Pd(dmit)₂]₂ は 2:1 塩の空気酸化によって作成した。同じ条件下では α , β , γ タイプの三種類の異なる構造を持つ単結晶を同時に得ることができる。生成される大半の結晶は β 型であり、 α と γ 型は非常に小さい結晶しか作成できない。図 1 は常圧での電気抵抗率の温度依存性である。サンプル依存性は存在するものの、室温から半導体的挙動を示しており、110 K 付近で電気抵抗率が急激に立ち上がる。また、30 K 付近では一旦金属的な振る舞いをしたあと 10 K 付近から再び絶縁化が起こる。室温と電気抵抗率の変化が起こる各温度での結晶構造を測定し、比較する事により、各温度での転移機構を明らかにした。室温での結晶構造は Rigaku MERCURY CCD 単結晶構造解析装置を用いて測定を行った。室温での結晶学データは、triclinic, $P\bar{1}$, $a = 6.334(4)$, $b =$

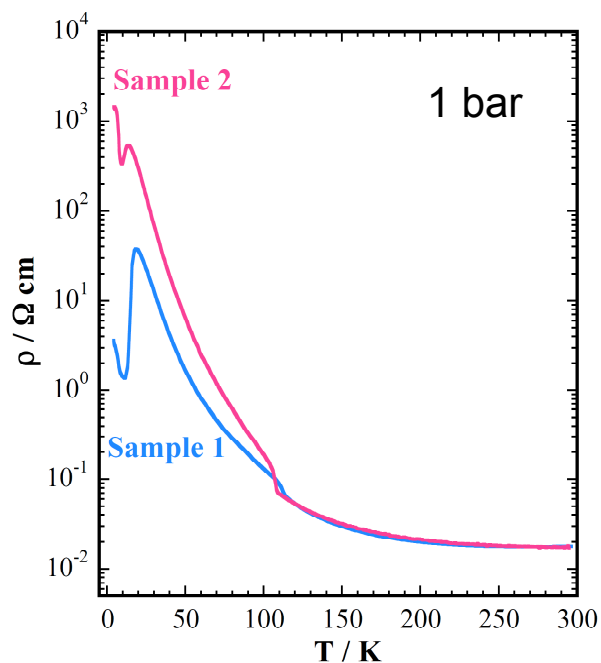
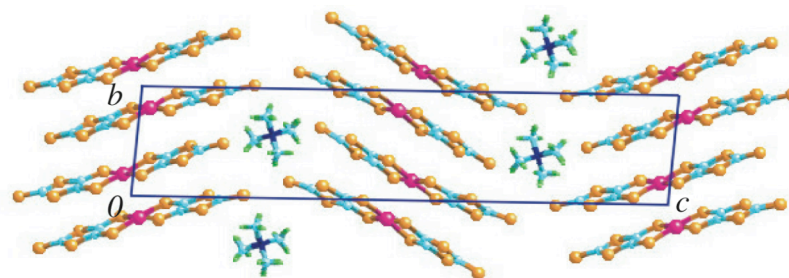


図 1. α -Me₄N[Pd(dmit)₂]₂ の電気抵抗率の温度依存性

8.005(5), $c = 35.56(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 83.967(15)$, $\beta = 85.830(15)$, $\gamma = 64.912(20)^\circ$, $V = 1623.3(17) \text{ \AA}^3$ である。単位格子内に、結晶学的に独立した二つのPd(dmit)₂分子と一つのMe₄Nカチオンが存在し、二種類のPd(dmit)₂分子は別々に異なる伝導層 (Layer A, B) を形成している (図2)。低温結晶構造はRigaku極低温湾曲IP 装置で測定を行った。この結晶は110 K以下では空間群は $P\bar{1}$ を保ったまま、単位格子が $a = a_0 + b_0$, $b = -a_0 + b_0$ となり、各伝導層が二つの結晶学的に独立なPd(dmit)₂分子を含む。Layer Bでは、Pd(dmit)₂ 2量体内の面間距離に顕著な差が見られ、Et₂Me₂Sb塩と同様の電荷分離が起こっていると考えられる(図3)。これが、電気抵抗率の急激な立ち上がりに対応していると言える。しかし、この電荷分離は30 K 付近では消失し始めていくため、電気伝導性が良くなり金属的に振る舞う。さらに、10 K 付近では電荷分離が再び現れるため、絶縁化が起こることが判明した。一方、Layer Aでは、温度変化にともなう2量体内の面間距離の変化は殆ど見られない。4 Kでの結晶学データは、triclinic, $P\bar{1}$, $a = 7.916(4)$, $b = 11.649(7)$, $c = 35.45(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 81.868(13)$, $\beta = 88.148(12)$, $\gamma = 76.909(16)^\circ$, $V = 3151.8(31) \text{ \AA}^3$ である。また、今回シリンダータイプの圧力セル(1.7 GPa)とダイヤモンドアンビル四端子法を用いて非常に高い圧力までの電気的性質の測定も行ったので、磁気的性質とともに報告する。



Layer B Layer A
図 2. $\alpha\text{-Me}_4\text{N}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の室温結晶構造

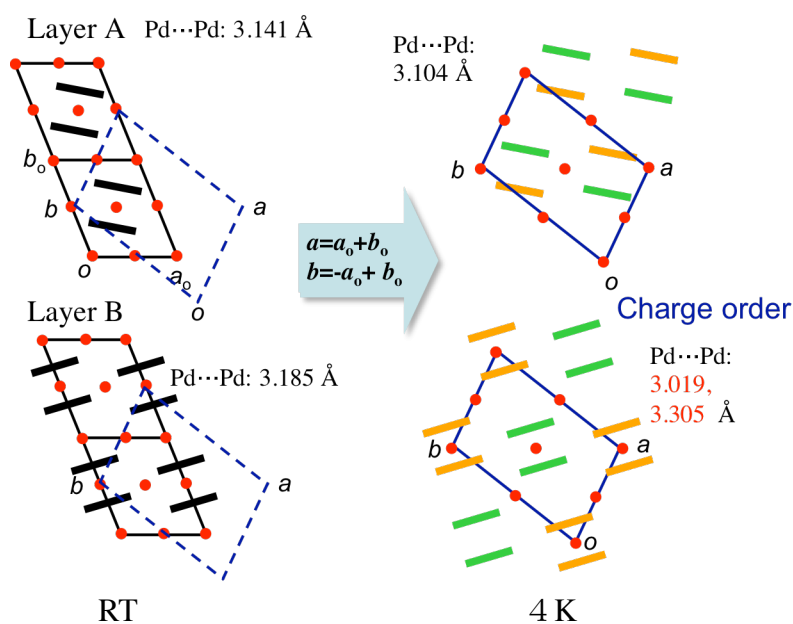


図 3. $\alpha\text{-Me}_4\text{N}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の室温構造と低温構造の比較