

単一成分分子性伝導体[M(dddtt)₂] (M=Ni, Pd)の超高压下での電気的性質

(理研) ○崔 亨波, 加藤 礼三

【序】約10年前、世界で初めて金属性単一成分からなる分子性伝導体[Ni(tmdt)₂]が発見されてから今まで数多くの研究が展開されてきた。しかし、伝導性の良い単一成分分子性結晶は大きい単結晶の作製が非常に難しく、詳しい物性研究が制限されている。その反面、伝導性の悪い単一成分分子性結晶は比較的大きな結晶を得易いので、絶縁性結晶への超高压印加は、単一成分分子性金属の探索において非常に有効な手段であると考えられる。今回、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて結晶作製が比較的容易である[M(dddtt)₂](M=Ni, Pd)の単結晶を作成し、21.6 GPaまでの四端子法電気抵抗測定を行い金属化の可能性について検討した。

[結果と考察]

単一成分分子性結晶[M(dddtt)₂](M=Ni, Pd)の単結晶はテトラブチルアンモニウムの1:1塩からヨウ素酸化法で新しく作成した。表1にまとめた二種類の単結晶の結晶学データを比較してみると、[Ni(dddtt)₂]と[Pd(dddtt)₂]は結晶学的に同型であり、Pd錯体の格子が全体的に小さくなっている。超高压下での電気的性質はDACを用いて二種類のサンプルを21.6 GPaまで測定を行った。DACはトップ直径が0.56mmのダイヤモンドアンビルを用い、ガスケットはSUS301或はInconel 625を使用し、圧力媒体はDaphne Oil 7373を用いた。圧力はLambda Visionのルビー蛍光装置を用いて室温においてのルビー蛍光のR₁ラインのシフトを測定する

表 1. [M(dddtt)₂](M= Ni, Pd)の結晶データ

| | [Ni(dddtt) ₂] | [Pd(dddtt) ₂] |
|----------------|---------------------------|---------------------------|
| Crystal system | monoclinic | monoclinic |
| Space group | P2 ₁ /n | P2 ₁ /n |
| <i>a</i> | 18.04(5) Å | 17.870(8) Å |
| <i>b</i> | 4.735(12) Å | 4.7281(19) Å |
| <i>c</i> | 18.59(5) Å | 18.466(9) Å |
| β | 111.56(3)° | 111.631(6)° |
| <i>V</i> | 1478(7) Å ³ | 1450.3(11) Å ³ |
| <i>Z</i> | 4 | 4 |
| <i>R</i> | 0.1418 | 0.031 |

ことにより決定した。サンプルは約0.13 X 0.03 X 0.02 mm³の大きさにカットし、5μmの金線と金ペイントを用いて4端子を配線して直流法で抵抗測定を行った。また、サンプルの周囲にアルミナとアラルダイドの1:1混合物で薄い膜を作成し、圧力媒体が固化した時にサンプルに対するダメージから保護した。(図1)

図2に[Ni(dddt)₂]の電気抵抗率の圧力依存性を示した。[Ni(dddt)₂]は常圧では絶縁体であり、約5 GPaから抵抗測定が可能となる。室温抵抗率は圧力の増加とともに

小さくなる。約10 GPaで室温伝導度が1 S cm⁻¹となり、それ以上の圧力ではほとんど変化しない。電気抵抗率の温度依存性をみると(図3)、10 GPaより低い圧力範囲では活性化エネルギーが圧力増加とともに小さくなるが、10 GPa以上ではほぼ同じような温度依存性を示す。一方、結晶構造が同型である[Pd(dddt)₂]では、電気抵抗率の圧力変化と温度変化は[Ni(dddt)₂]と異なる傾向が見られた。当日は、上記二種類のサンプルの超高压下での電気的性質の詳細を報告する予定である。

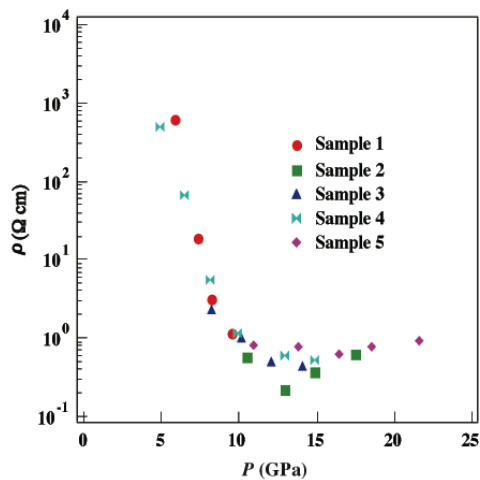


図2 [Ni(dddt)₂]の電気抵抗率の圧力依存性

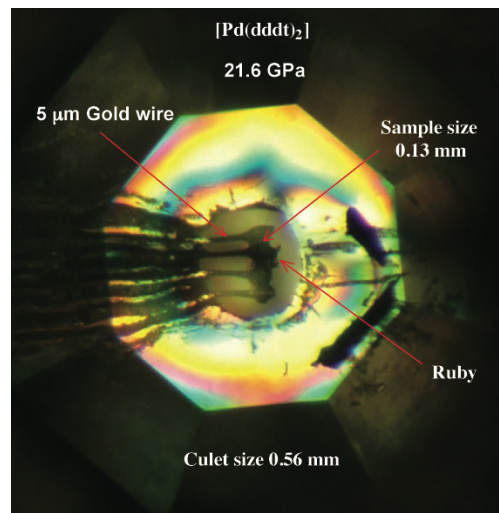


図1 サンプルの顕微鏡写真

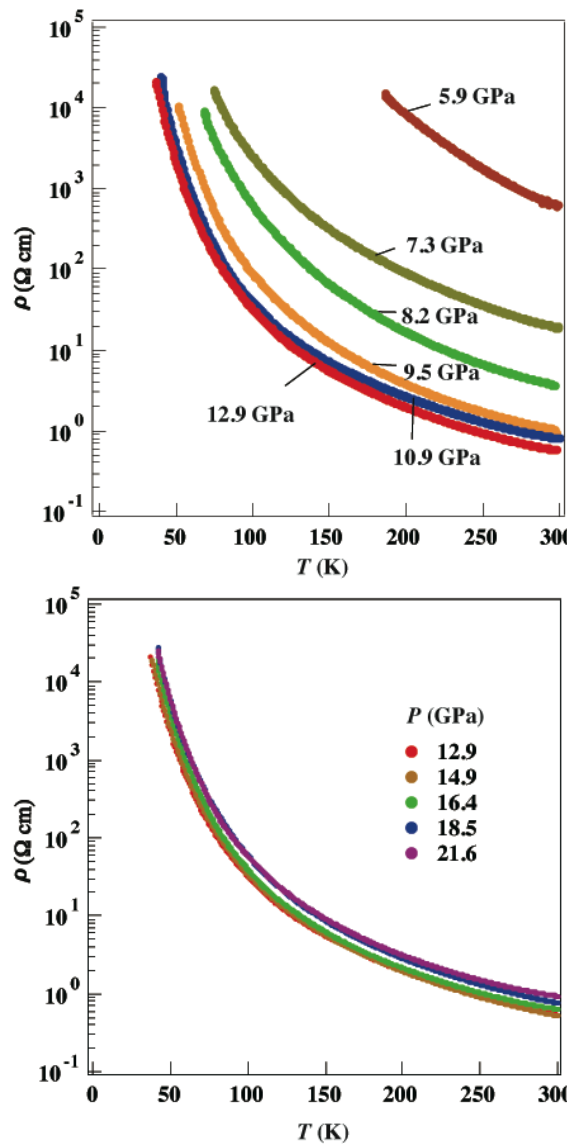


図3 [Ni(dddt)₂]の電気抵抗率の温度依存性