

ヨウ化 TTP ドナーを用いたラジカル塩の構造と物性

(首都大院理工¹・兵庫県立大院・物質理²)○磯 大介¹, 吉本 治男¹, 藤田 渉¹, 兒玉 健¹, 菊地 耕一¹, 山田 順一²

我々は, BDT-TTPとBDA-TTPやBDH-TTPの両骨格を有し, 置換基としてヨウ素を付加した図1のドナーを用いて, 新たな有機超伝導体の開発を目的に研究を行っている. これまでに得られたラジカル塩を表1にまとめる.

結晶構造解析より, 置換基にヨウ素原子を加えたことで, DTDH-TTPに見られたdisorderを除去できた. ドナーのヨウ素原子とアニオンとのハロゲン相互作用によって, ドナーの配列

をDAはドナー分子の向きが交互になるように, DHは同じ向きになるように制御できた. DAの向きが交互である理由はジチアン環による立体反発により積層が阻害されたことによるものと考えられ, DAの正八面体型アニオンとの塩は粉末しか得られない要因でもあったと考えられる. (DH)₂PF₆, (DA)₂GaCl₄におけるそれぞれのドナーの配列, フェルミ面を図2に示す. (DH)₂PF₆の

フェルミ面は閉じたフェルミ面が存在し, 二次的な電子構造である. その結果, 常温で高い伝導度を有し, 極低温まで金属的伝導挙動に示す.

(DA)₂GaCl₄は, 常温での電気伝導度が低く, フェルミ面が一次的であるため, 金属絶縁体転移が起きる. 一方, 3:1塩である(DH)₃FeCl₄はこれまでの実験では常圧における転移温度など不明瞭な点があったため, 再測定を行うとともに電子状態との関連を検討した.

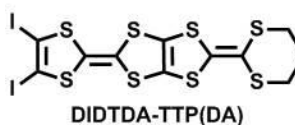
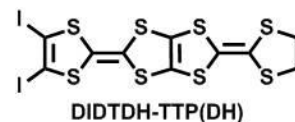
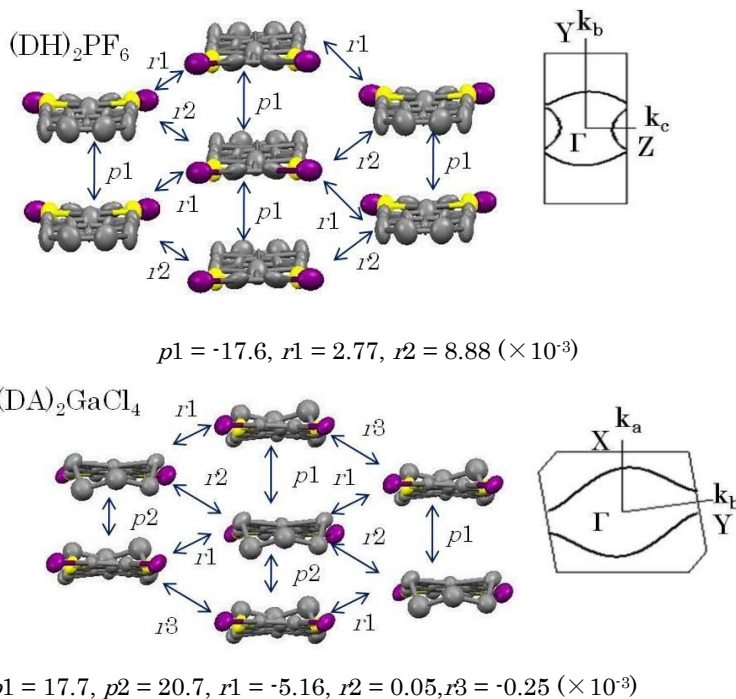


図 1

表 1

	D:A	$\sigma_{RT}(\text{Scm}^{-1})$	伝導挙動
(DH) ₂ PF ₆	2:1	230	4.2 K まで金属的
(DH) ₂ SbF ₆	2:1	190	4.2 K まで金属的
(DH) ₃ FeCl ₄	3:1	40	T _{Mi} (230 K)
(DH)I ₃	1:1	2.2×10^{-3}	絶縁体
(DA) ₂ FeCl ₄	2:1	7.9	T _{Mi} (100 K)
(DA) ₂ GaCl ₄	2:1	8.7	T _{Mi} (110 K)

図 2 (DH)₂PF₆ と (DA)₂GaCl₄ のドナーの配列, フェルミ面

今回測定した(DH)₃FeCl₄の伝導度測定の結果を図3に示す。(DH)₃FeCl₄における金属絶縁体転移温度は220 Kであり、6 kbarの圧力下ではその転移が抑制されることを明らかにした。

(DH)₃FeCl₄塩のドナーの配列、バンド構造、フェルミ面を図4に示す。(DH)₃FeCl₄はカラム間方向の相互作用が強いため、小さな正孔を有し、特徴的な電子構造を有している。静水圧下での電子状態を考えるため、6 kbarの圧力下では結晶の体積が5%縮むと仮定し、ドナーのHOMOは常圧のまま、格子を変化せることにより、分子間距離を変化させ、バンド構造を計算し、フェルミ面を求めた。(図5) その結果、カラム間の重なり積分が消失し、1次元的なフェルミ面になった。このフェルミ面では、低温で金属絶縁体転移が起こりやすいと考えられるが、実際の6 kbarにおける伝導挙動の結果は異なる。このため、今後圧力下での構造解析を行い、電子状態の解明が必要である。

(DH)₃FeCl₄は特有の電子構造を有するので、異方的に圧力をかけた場合、電子構造がどのように変化するか興味深い。そこでカラム方向ならびカラム間方向の分子間距離をそれぞれ縮めた場合におけるバンド構造の計算を試みた。

カラム方向を縮めた場合、カラム間の重なり積分が消失し、圧力により正孔がなくなり、1次元的なフェルミ面になった。一方、カラム間方向を縮めた場合、カラム間の重なり積分が強くなり、Y方向の正孔が大きくなった。これら結果からすると一軸圧においても物性が大きく変化することが期待され、これから一軸圧における物性研究を行う予定である。

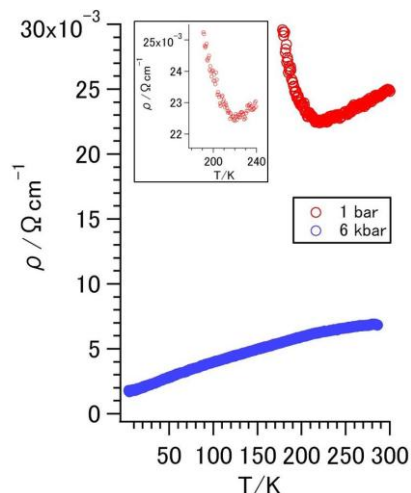
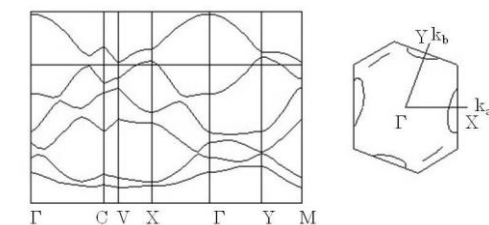
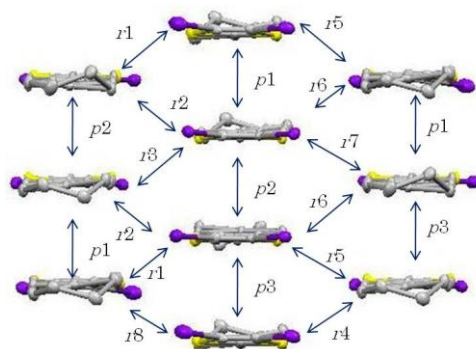


図 3 (DH)₃FeCl₄の抵抗率測定



$$p1 = -19.5, p2 = -19.9, p3 = -17.8,$$

$$r1 = 3.54, r2 = 7.60, r3 = 1.90,$$

$$r4 = 6.92, r5 = 4.53, r6 = 7.31,$$

$$r7 = 7.47, r8 = 7.44 (\times 10^{-3})$$

図 4 (DH)₃FeCl₄のドナーの配列、バンド構造、フェルミ面

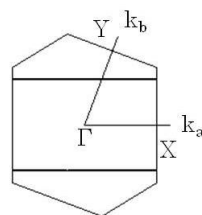


図 5 体積 5%減少した(DH)₃FeCl₄のフェルミ面