

縮小 π 系ドナー DODHT の新規ラジカル塩の合成と物性

(茨城大院) ○新崎 洋一・西川 浩之

【序】

我々は超伝導発現を目指した分子性導体の開発を目的として、従来の TTF(tetrathiafulvalene) 系伝導体に比べ π 電子系が縮小した DODHT[(1,4-dioxane-2,3-diylidithio)dihydrotetrathiafulvalene, 図 1] ドナーを開発し、静水圧下で超伝導を示すラジカル塩を作製してきた。

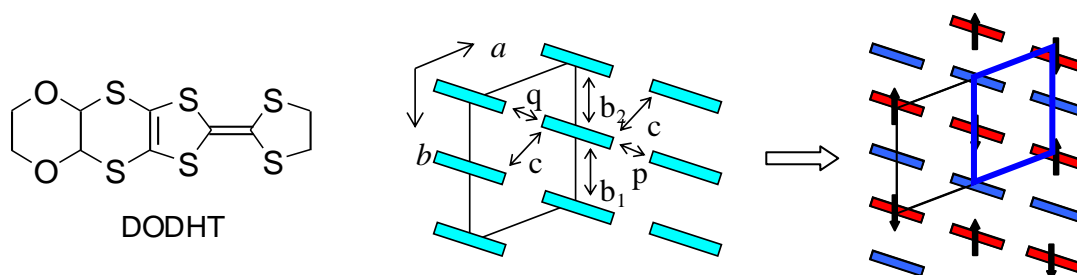


図 1. DODHT の分子構造と $(\text{DODHT})_2\text{PF}_6$ のドナー配列と電荷秩序絶縁相

特に対アニオンが八面体型のアニオンの場合、これまで PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SF_6^- 、 TaF_6^- を対アニオンに用いたラジカル塩が合成されており、それらはすべてドナー配列が β'' -型に結晶化するものの(図 1)、アニオンの大きさに依存して物性が異なることを明らかにしてきた。 PF_6 、 AsF_6 塩はともに約 12 kbar の静水圧下で超伝導体へと転移するが、 SF_6 、 TaF_6 塩は超伝導体への転移がみられず、それぞれ 3.7 GPa および 1.5 GPa までの圧力下では超伝導転移を示さない。超伝導転移を示す PF_6 塩、 AsF_6 塩の間にも以下に示す違いが見られた。(i) 電気抵抗の温度依存性において、 PF_6 塩は常圧で明確な絶縁体転移を示すのに対し、 AsF_6 塩は絶縁相への転移が明確ではない。(ii) 絶縁化に伴う磁化率の温度依存性が異なる。このような違いの原因を明らかにするため、放射光による超格子反射の観測実験を行った。 PF_6 塩の絶縁相は、 p - q 方向に電荷が整列した電荷秩序相であるのに対し、 AsF_6 塩では、 PF_6 塩と同様の超格子反射が観測されるものの、超格子反射の波数が温度とともに変化し、最終的には PF_6 塩とは異なるパターンで電荷が秩序化していることが示唆されている。一方、超伝導転移を示さない SF_6 および TaF_6 塩は、常圧下では半導体的挙動を示す。磁化率の温度依存性は、 PF_6 塩の挙動と類似している。 SF_6 塩の放射光による回折実験の結果は、 PF_6 塩と同じ波数に超格子が観察されるものの、非常に大きく diffuse しており、電荷が完全に秩序化していないことが示唆されている。本研究では、DODHT 塩における対アニオンの大きさが物性に及ぼす効果をより詳細に検討するため、対アニオンを球対称性を持ちつつ従来とは逆にサイズを小さくした場合について検討することを目的とし、対アニオンに Br^- を用いた Br 塩を作製した。 Br 塩の伝導挙動を明らかにしたので報告する。

【実験】

ドナーである DODHT は、既知の方法に従い合成した。Br 塩は $n\text{-Bu}_4\text{N}\cdot\text{Br}$ を支持電解質として用い、1,2-ジクロロエタンまたは 1,1,2-トリクロロエタンに少量の水を添加し、 $1.5\ \mu\text{A}$ の定電流で電解酸化することにより黒色針状結晶として得た。電気抵抗の温度依存性の測定は、金ペーシートを用い直流 4 端子法により行った。

【結果と考察】

Br 塩の室温における伝導度は、 $11.5\ \text{Scm}^{-1}$ であり、 PF_6 塩 = $0.92\ \text{Scm}^{-1}$ 、 AsF_6 塩 = $1.2\ \text{Scm}^{-1}$ 、 SbF_6 塩 = $0.24\ \text{Scm}^{-1}$ 、 TaF_6 塩 = $0.25\ \text{Scm}^{-1}$ と比較して一桁程度大きな値を示した。Br 塩の常圧における電気抵抗の温度依存性を図 2 に示す。約 190 K 付近でクラックによると考えられる抵抗の飛びが観測されたが、室温から 180 K 付近まで温度の低下に伴い電気抵抗が減少し金属的な挙動を示した。結晶にクラックによると考えられる抵抗の飛びがあるため、降温過程と昇温過程で履歴が生じたが、室温から 50 K 付近までは温度依存性が小さく 50 K 以下で抵抗が急激に増大し絶縁化した。常圧における金属的な挙動は、他の八面体型のアニオンの塩 [(DODHT) $_2\text{X}$ (X = PF_6 , AsF_6 , SF_6 , TaF_6)] が常圧では半導体的であることと対照的である。また、Br 塩の挙動は PF_6 塩における約 10 kbar の圧力下での挙動と類似している。(図 3)このことは、Br 塩では対アニオンサイズが PF_6^- よりも小さいため化学圧がかかったことにより、 PF_6 塩における約 10 kbar の圧力下での挙動と類似したものと考えられる。室温における伝導度の値が一桁ほど大きいことも、化学圧の効果であると考えられる。

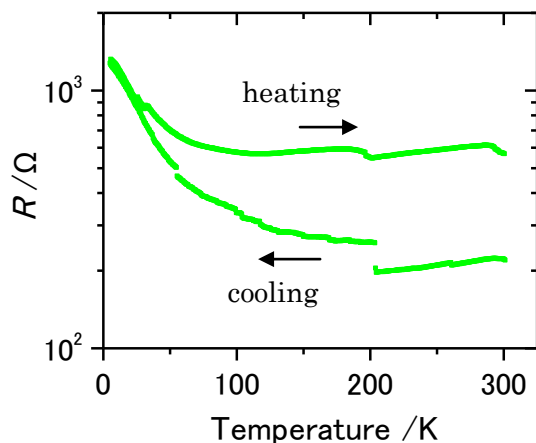


図 2. Br 塩の電気抵抗の温度依存性

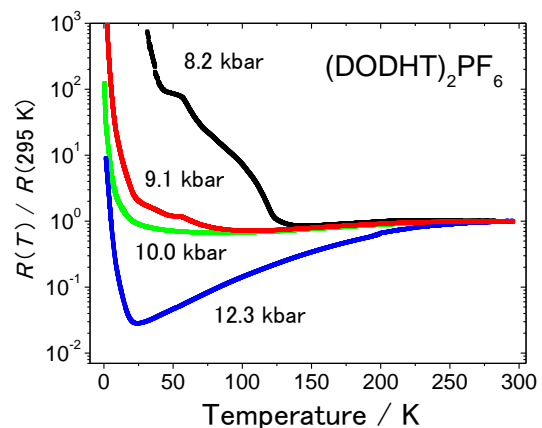


図 3. PF_6 塩の圧力下における電気抵抗の温度依存性

常圧での挙動が PF_6 塩の 10 kbar の挙動に類似していることから、Br 塩では従来の DODHT 塩と比べ、より低圧で超伝導の発現が期待される。今後圧力下における伝導度測定を行う予定である。また、アニオンのサイズを Br^- へと小さくしたことによってドナー間の相互作用にどのような影響が生じたかを明らかにするため、より上質な単結晶を作成し結晶構造解析を行う予定である。