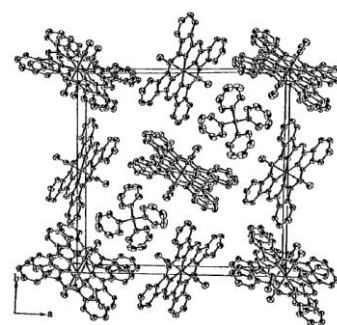


分子性導電体 TPP[M(Pc)(CN)₂]₂ (M = Fe, Co) の圧力下での電気導電性(熊大院・自然¹, 東大物性研²) 木下頌章¹, 松田真生¹, 松林和幸², 上床美也²Electrical conductivity of molecular conductors TPP[M(Pc)(CN)₂]₂ (M = Fe, Co)
under high pressure.(Kumamoto Univ.¹, Univ. of Tokyo²)Kinoshita Nobuaki¹, Matsuda Masaki¹, Matsubayashi Kazuyuki², Uwatoko Yoshiya²

【諸言】

分子性導電体において、「次元性」がその物性を大きく左右する要因になる。低次元導電体において、低温では電荷密度波 (CDW)、スピン密度波 (SDW) 相の発現により、金属から絶縁体に相転移 (Peierls 転移) を起こし、その電気伝導性が変調する物質は多く存在する。さらに、圧力を印加することで CDW や SDW 相を打ち破り、有機超伝導の発現などの劇的な物性の変調を示す系も多く報告されている。図 1 に TPP[M(Pc)(CN)₂]₂ の結晶構造を示す。TPP[Co(Pc)(CN)₂]₂ (TPP =

図 1 TPP[M(Pc)(CN)₂]₂ の結晶構造

tetraphenylphosphonium, Pc = phthalocyanine) は伝導バンドが 3/4

満たされているが、その伝導性は常圧下では熱活性的挙動を示す。この化合物において、過去に、ヘリウム温度での X 線回折測定および ESR 測定が行われたが CDW、SDW といった電子状態は確認されていない¹⁾。基底状態に関しては電荷不均化状態が磁気共鳴実験と理論の両面から示唆されている。一方、同形の TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ においては、中心金属が 3d 局在モーメントを持っているため、「π-d 相互作用」が働く。これにより、磁性・導電性双方の性質を兼ね備え、「巨大な負の磁気抵抗効果」が報告されている²⁾。ここでは、これらの分子性導電体の圧力印加による伝導性の変化を報告する。

【実験】

TPP[Co(Pc)(CN)₂]₂, TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ をアセトニトリル中で電解することで、それぞれ TPP[Co(Pc)(CN)₂]₂, TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ の単結晶を作製し、4 端子法で比抵抗を測定した。加圧装置には超高圧まで静水圧を発生させることができるキュービックアンビル高圧装置を使用した。ガスケットにはパイロフェライト、加圧セルにはテフロンセル、圧力媒体にはフロリナート FC70/FC77 を使用した。0 - 8 GPa までの比抵抗の圧力依存とそれぞれ 0, 2, 4, 6, 8 GPa 印加時の比抵抗の温度依存を測定した。

【結果と考察】

図 2 は常温下での TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂, TPP[Co(Pc)(CN)₂]₂ の実抵抗の圧力依存を示している。共に圧力印加により実抵抗は減少していたが、Fe 体では 4 GPa 程度、Co 体では 5.5 GPa 程度から比抵抗の増加が見られた。同程度の圧力で観測されていることから、二つの分子性導

電体の同形の結晶構造に起因する現象、例えば構造相転移に由来すると考えられる。また、各圧力印加時の実抵抗の温度依存を図3に示す。Fe 体では0, 2, 4, 6, 8 GPa すべてにおいて半導体的挙動を示した。アレニウスプロットからバンドギャップを見積もった結果、2 GPa で最少の値になり、ここから増加し8 GPa では常圧時の倍近い値になった。一方、Co 体では0 GPa において半導体的挙動を示しているが、2, 4 GPa においては100 - 200 K 程度の温度範囲で金属的挙動を示した。しかし、この金属的挙動は6, 8 GPa では一切見られず、すべての温度範囲で半導体挙動を示した。Co 体のバンドギャップも加圧により、低圧領域では減少するものの、高圧領域では加圧することで増加している。通常、圧力を印加することによりギャップは小さくなる。しかし、Fe 体、Co 体双方で高圧下での絶縁化の発達が観測された。このことからこれら同形構造の1次元分子性導電体において、高圧下でのバンド幅の減少、もしくは、相転移が示唆される。また、Fe 体で観測されてない金属相がCo 体で発現したのは、3d 局在モーメントの有無に帰属されると考えられる。この金属相がさらなる圧力印加により消滅していること、および、高温領域でこの金属相が発現しないことから圧力誘起による新たな絶縁相が出現していると考えられる。

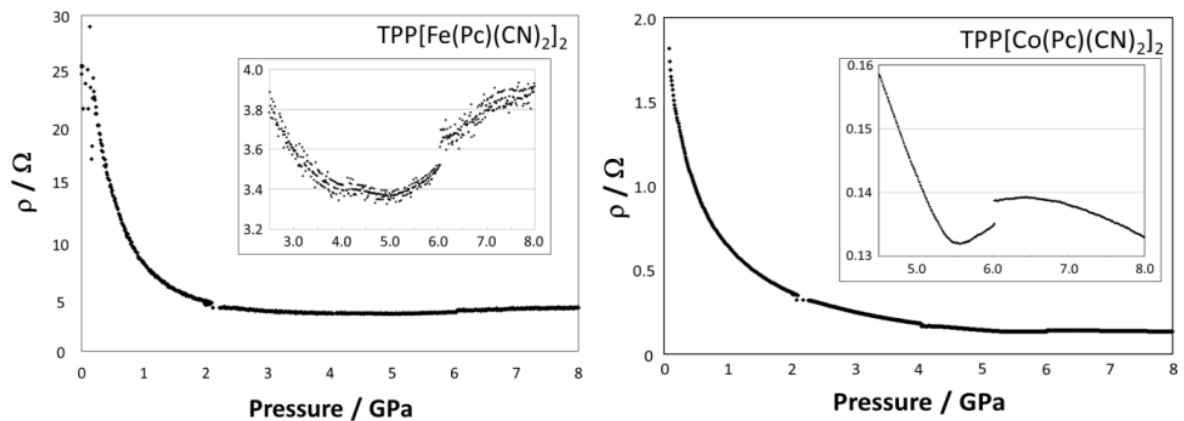


図2 TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂, TPP[Co(Pc)(CN)₂]₂ の比抵抗の圧力依存

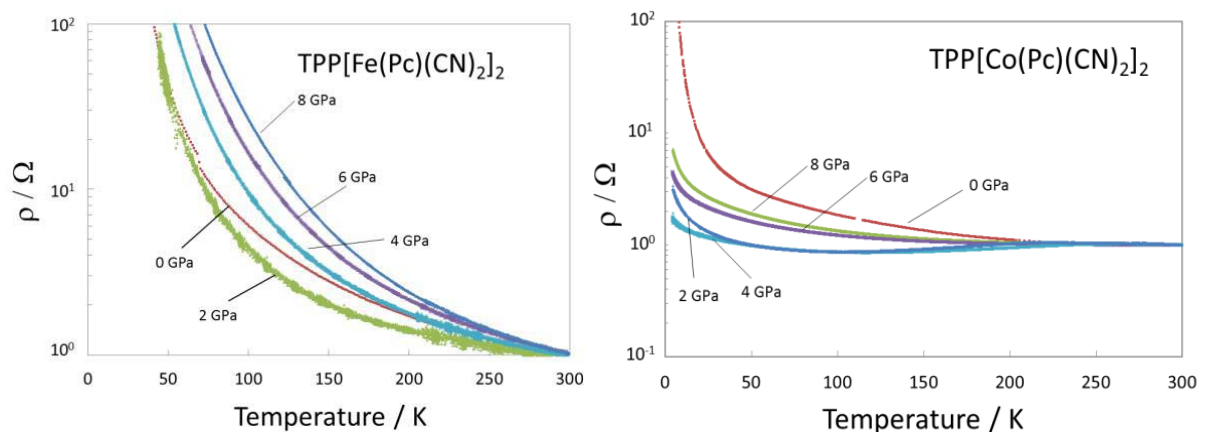


図3 TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂, TPP[Co(Pc)(CN)₂]₂ の比抵抗の各圧力印加時の温度依存

【参考文献】

- 1) N. Hanasaki, K. Matsuda, K. Kodama, M. Matsuda, H. Tajima, J. Yamazaki, M. Takigawa, J. Yamaura, E. Ohmichi, T. Osada, T. Naito and T. Inabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2006**, 75, 104713.
- 2) N. Hanasaki, H. Tajima, M. Matsuda, T. Naito and T. Inabe, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 5839.