

新規電荷移動錯体 $\text{Me}_2(\text{SMe})_2\text{TTF-TCNQ}$ の構造と物性

¹東工大物質理工, ²レンヌ第一大学

○清田泰裕¹, Jeon Ie-rang², Jeannin Olivier², 川本正¹, 森健彦¹, Fourmigue Marc²

Structure and Properties of a Novel Charge-Transfer Salt $\text{Me}_2(\text{SMe})_2\text{TTF-TCNQ}$

○Kiyota Yasuhiro¹, Jeon Ie-rang², Jeannin Olivier², Kawamoto Tadashi¹, Mori Takehiko¹, and Fourmigue Marc²

¹ *Department of Material Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Japan*

² *Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Université Rennes 1, France*

【Abstract】 A novel charge-transfer salt $\text{Me}_2(\text{SMe})_2\text{TTF-TCNQ}$ is prepared by the co-sublimation method. TTF and TCNQ molecules form segregated stacks and the charge-transfer degree estimated by bond lengths of TCNQ and IR spectroscopy is almost 0.5. Resistivity decreases down to about 30 K and then increases. The resistivity rise is not suppressed even at 14.9 kbar. Thermopower is negative with a small absolute value, and turns crossing zero around the resistivity increase similarly to TTF-TCNQ. Although we have measured three different samples, the ESR signal is composed of two Lorentzians, indicating the existence of twinned domains with different molecular orientations. The ESR signal remains even at 4.3 K, suggesting the ground state is a charge order or $4k_F$ CDW state.

【序】 交互積層構造をもつ電荷移動錯体において発現する中性-イオン性転移は相転移近傍での電気伝導度や誘電率の上昇など様々な興味深い物性を示すが、それを実現する電荷移動錯体は限られている^[1]。中性-イオン性転移を示す電荷移動錯体の開発を目標として作製された新規電荷移動錯体 $\text{Me}_2(\text{SMe})_2\text{TTF-TCNQ}$ は、分離積層構造を示し電荷移動量が 0.5 程度と見積もられたため高い電気伝導性を示すと予想される。本研究ではこの新規電荷移動錯体 $\text{Me}_2(\text{SMe})_2\text{TTF-TCNQ}$ の結晶構造と、輸送特性ならびに磁気的特性について報告する。

【結果】 新規電荷移動錯体 $\text{Me}_2(\text{SMe})_2\text{TTF-TCNQ}$ は共昇華法で作製した。得られた結晶は長さが 0.5 mm、幅と厚さが 0.1 mm 程度の黒色柱状結晶である。150 K において X 線結晶構造解析を行った結果を図 1 に示す。晶系は三斜晶系で空間群が P-1 であることが分かった。単位胞内に $\text{Me}_2(\text{SMe})_2\text{TTF}$ と TCNQ が 1 分子ずつ存在し、それぞれ a 軸方向にスタックしている。スタック方向のトランスファー積分の大きさはカラム間に比べて 10 倍以上大きく、疑 1 次元的なスタック構造となっている。TCNQ の結合長から電荷移動量は 0.52、また IR 吸収スペクトルから電荷移動量は 0.59 であると思われる。

常圧および高圧下における抵抗率測定の結果を図 2a に示す。室温から温度が下がるにつれて抵抗が減少する金属的な振る舞いを示し、常圧下では 30 K 付近において抵抗の上昇が観測された。アレニウスプロットより半導体領域における活性化エネルギーは約 15 meV と見積もられる。加圧することによって抵抗の絶対値の減少及び抵抗が上昇し始める温度の低下が観測されるが、14.9 kbar の圧力下においても抵抗の上昇は完全には抑えられなかった。図 2b に熱起電力の温度依存性を示す。高温領域に

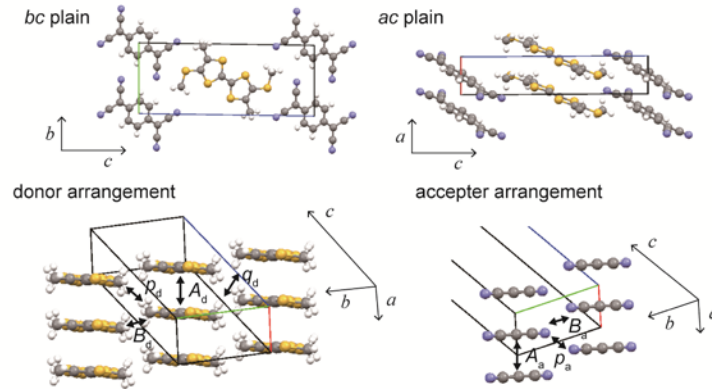


Fig 1. Crystal structures and molecular arrangements of $\text{Me}_2(\text{SMe})_2\text{TTF-TCNQ}$

において小さな負の熱起電力を示し、電子伝導が優勢であることが示唆される。 TTF-TCNQ などの分離積層型の電荷移動錯体と同様に、抵抗率が上昇し始める 30 K に向かって熱起電力が減少していく振る舞いを示した^[2]。

単結晶 ESR 測定では、注意深くサンプルを選定したにもかかわらず、3つのサンプルすべてで図 2c 挿入図のようなピークの分裂が観測された。これらのピークの強度比がサンプルによって異なること、 g 値が極小を示す方向が 45° ずれていることから、分子の傾き方向が異なるドメインの存在が示唆される。2つのピークが最も分裂する方向でのスピン磁化率の温度依存性を図 2c に示す。室温から若干スピン磁化率の減少がみられるものの、 50 K 付近から上昇がみられ、 4.3 K においても常磁性であった。したがって絶縁相は電荷整列もしくは $4k_F$ CDW 状態であると考えられる。

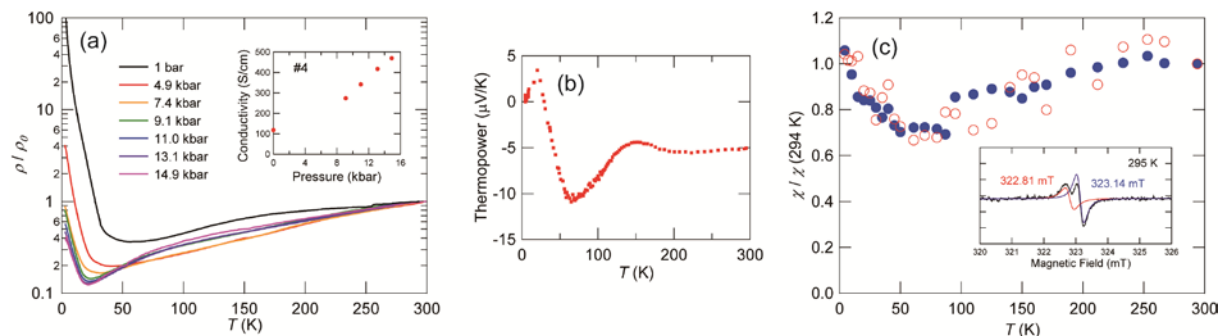


Fig 2. Temperature dependence of (a) resistivity, (b) thermopower and (c) magnetic susceptibility.

【参考文献】

[1] S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Okimoto and Y. Tokura, *Chem. Phys.* **325**, 78 (2006).

[2] J. F. Kwak, P. M. Chaikin, A. A. Russel, A. F. Garito and A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **16**, 729 (1975).