

(EDO-TTF)₂PF₆の一軸性歪み下における輸送特性

(京大院理) 坂田雅文・前里光彦・太田明・矢持秀起・斎藤軍治

【序】

エチレンジチオ テトラチアフルバレン (EDO-TTF) は BEDO-TTF の片側のエチレンジオキシシ基を取り除いた低対称ドナーである。その陽イオンラジカル塩、(EDO-TTF)₂PF₆ は図 1 に示すような結晶構造を取っている。EDO-TTF 間の重なり積分は積層方向の値が横方向よりも 4 倍以上大きく、従って、計算されたフェルミ面は擬一次的な形状となっている (図 2)。この塩では、約 280 K において一次の金属 絶縁体相転移が起こる。この相転移は、EDO-TTF 分子の 4 量化 (パイエルズ転移の様相) [0110] のパターンを持った電荷整列 (0 : 中性、1 : +1 価)、PF₆⁻ の回転における秩序 無秩序転移が、分子変形を伴って協同的に起こる新規の相転移であることが電気抵抗測定、磁化率測定、X 線結晶構造解析及び分光学的測定によって明らかになってきている^{1,2}。しかしながら、その複雑な挙動の為に相転移の詳細なメカニズムはまだ明らかでない。本研究は、この相転移の起源についての知見を得ることを目的とし、静水圧や一軸性歪み法を用いた物性測定を行い、構造の異方性の変化が相転移にどのような影響を与えるのかを検討している。今回の発表では、特に一軸性歪み下における (EDO-TTF)₂PF₆ の輸送特性に関する測定結果について報告する。

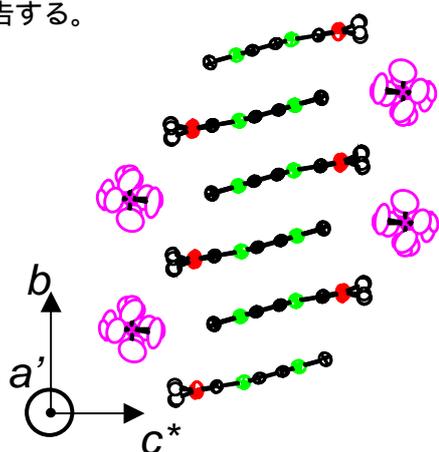


図 1 室温における (EDO-TTF)₂PF₆ の結晶構造
(*a'* *bc**面)

【実験】

(EDO-TTF)₂PF₆ は電解法によって作成し、黒色板状の単結晶として得られた。一軸性歪みの発生には図 3 に示すベリリウム 銅製ピストンシリンダーセルを用いた。試料をこれと同程度の弾性特性を持つエポキシ (Stycast1266) で包み、横方向をシリンダーで支えることで、ポアソン効果による膨張を防ぎ、ピストン圧縮方向にのみ試料に歪みを加えた。歪みは、EDO-TTF 積層方向である *b* 軸、*b* 軸に垂直な *a'* 軸 (EDO-TTF 層内方向) 及びこれらに垂直な *c** 軸 (EDO-TTF 層間方向) の 3 軸に沿って印加した。

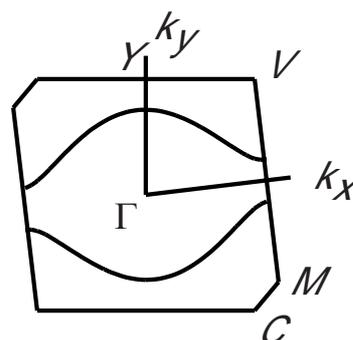


図 2 計算により求められたフェルミ面

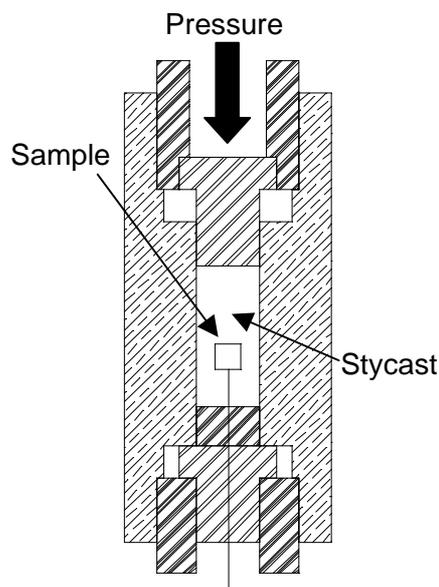


図 3 一軸性歪み用圧力セル

【結果】

いずれの場合も電気抵抗は b 軸方向の値を直流 4 端子法により測定した。図 4 と図 5 に常圧下と 2 kbar の一軸性歪みを印加したときの測定結果をそれぞれ示す。室温での比抵抗値を常圧下での値と比較すると、 b 軸方向に歪みを印加した場合にはわずかに低くなるのに対し、 a' 、 c^* の 2 軸方向に印加した場合は高くなる。特に c^* 軸に対する値は常圧下での値の約 1500 倍である。常圧下においては冷却過程で 272 K、昇温過程で 278 K の温度において比抵抗値が不連続に変化し、金属絶縁体相転移が起こる。ヒステリシスを伴うことから、この相転移は一次相転移である。一方、一軸性歪み下での相転移においては不連続な比抵抗値のとびは見られず、40~50 K の温度幅で緩やかに比抵抗値が変化する。しかしながら、明確なヒステリシスが観測されており（図は省略）、2 kbar の歪み下においては各軸方向とも一次相転移の様相が保持されている。一軸性歪み下における測定結果から、 $d(\ln\rho)/d(1/T)$ (ρ : 比抵抗値、 T : 温度) が極大となる温度として金属絶縁体相転移温度 (T_{MI}) を求めると、冷却過程においては、 a' 、 b 、 c^* 各軸方向に対し、それぞれ、286 K、256 K、298 K となる。常圧下での値 (272 K) と比較すると、 b 軸方向 (積層方向) に対する歪みは T_{MI} を降下させ、 a' 、 c^* 軸方向 (横方向) に対する歪みは T_{MI} を上昇させる。特に、 c^* 軸に対する歪みは、 a' 軸に比べて、急激に T_{MI} を上昇させる。

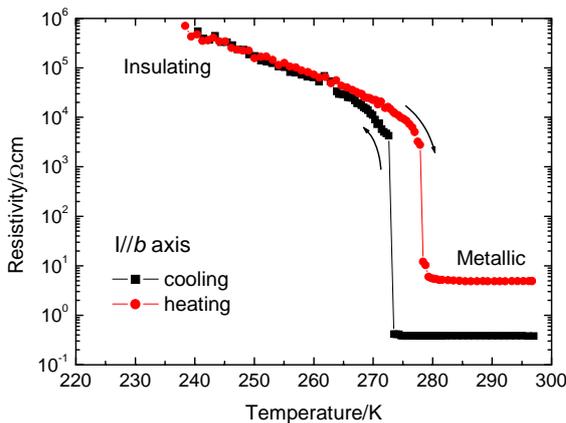


図 4 常圧下における電気抵抗の温度変化

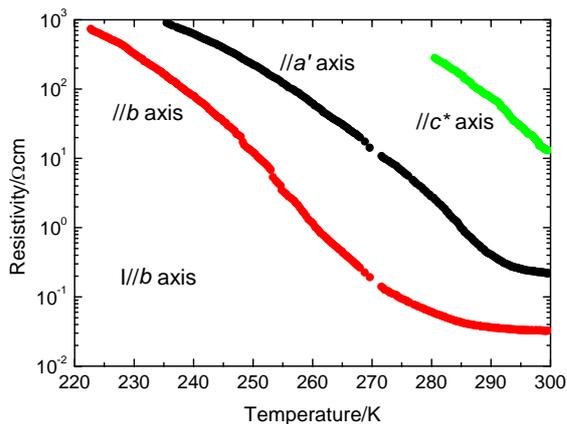


図 5 一軸性歪み下での電気抵抗の温度変化 (冷却過程)

以上の結果は、 c^* 軸方向に対する歪みの印加が、他の軸方向に対する歪みに比べて、 $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ の絶縁体化をより強く促すことを示している。常圧下における X 線構造解析の結果から、相転移温度前後での結晶構造を比較すると、相転移に伴って EDO-TTF 層間距離が不連続に約 0.5 Å 減少しており、 PF_6^- アニオンが EDO-TTF 層に若干入り込んでいる。さらに 110 K では、EDO-TTF の H 原子と PF_6^- の F 原子との間に 2.67 Å (H 原子と F 原子のファンデルワールス半径の和) より短い接触が明瞭に観測される。 c^* 軸方向への歪みの印加は、他の軸方向に対する歪みに比べて、 PF_6^- アニオンの EDO-TTF 層への入り込みを促進すると考えられる。従って、 c^* 軸方向の歪みによって、 $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ の絶縁相が安定化されるということは、 PF_6^- アニオンと EDO-TTF 層との相互作用が、金属絶縁体相転移において、大きな役割を果たしていることを示唆するものである。

さらに高い圧力領域における金属絶縁体相転移挙動の変化についても当日報告する予定である。

【参考文献】

1. A. Ota, H. Yamochi, and G. Saito, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2600 (2002)
2. O. Drozdova, K. Yakushi, A. Ota, H. Yamochi, and G. Saito, *Synth. Met.*, **133-134**, 277 (2003)