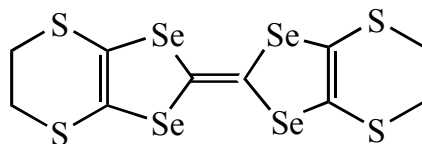


(分子研¹、JST, CREST²、東大院理³) ○崔亨波^{1,2}、岡野芳則¹、藤原秀紀^{1,2}、小林速男^{1,2}、小林昭子³

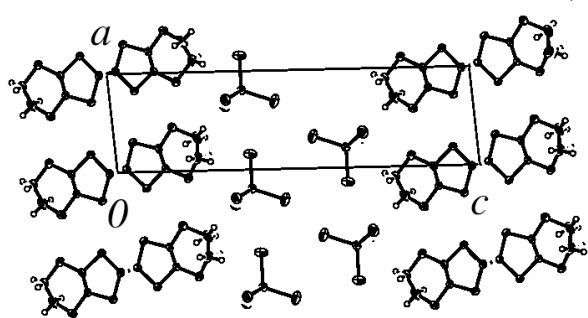
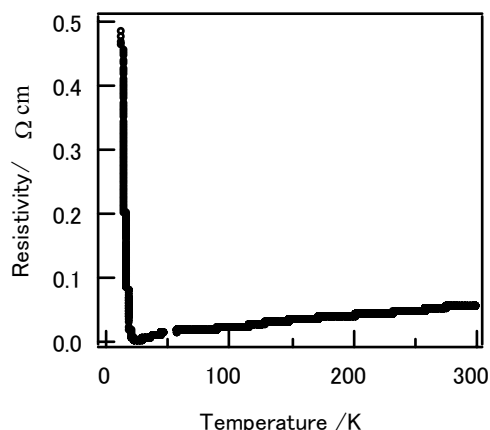
[序] BETS[bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene]と MX_4^- の分子性伝導体の研究においては磁場誘起超伝導体や反強磁性超伝導体など従来の有機伝導体には例のない新しい物性を示すものが発見され注目を集めている。BETS と MBr_4^- ($\text{M}=\text{Fe, Ga}$) の結晶作成において 2:1 塩になりやすい傾向があるため、1:1 塩に関しては今まで報告されていない。また、 κ 型伝導体からは種々の超伝導体が得られているが、超伝導が観測されていないものも存在する。超伝導になるものとならないものの違いを整理することを目的に研究を行っている。今回、BETS と四面体アニオン MX_4^- ($\text{M}=\text{Fe, Ga, In, Tl, X}=\text{Cl, Br}$) を用い 2 種類の 1:1 塩 $\text{BETS} \cdot \text{GaBr}_4$ と $\text{BETS} \cdot \text{FeBr}_4$ 、 κ 型伝導体 $(\text{BETS})_2\text{MX}_4$ ($\text{M}=\text{In, Tl, X}=\text{Cl, Br}$) と新しいドナー配列を持つ λ'' -($\text{BETS})_2\text{TlBr}_4$ を作成し、それらの構造と物性に関して報告する。



BETS

[結果と考察]

1:1 塩 $\text{BETS} \cdot \text{GaBr}_4$ と $\text{BETS} \cdot \text{FeBr}_4$ の結晶は κ 型結晶作成と同じ電解酸化条件下で作成され、作成した結晶を RIGAKU AFC-8 MERCURY 単結晶自動 X 線構造解析装置を用い結晶構造解析を行ったところ、互いに違う構造を取る事が分かった。そのうち $\text{BETS} \cdot \text{GaBr}_4$ は図 1 に示したように BETS 分子は 2 倍周期カラムを形成し、 β 型ドナー配列をしている。一方、アニオンはドナー層の間に 2 層になって配置し

図 1. $\text{BETS} \cdot \text{GaBr}_4$ の結晶構造図 2. $\text{BETS} \cdot \text{GaBr}_4$ の電気抵抗の温度依存性

ており全体として余り前例のない構造様式をもっている。ドナーとアニオンの組成比が 1:1 であるにもかかわらず金属的であり、20K 付近までゆっくり減少してから急激に上昇する(図 2)。金属-絶縁体転移の理由は今後の検討課題である。

BETS・FeBr₄ はアニオンがドナー層に入り込んだ構造をとっているが(図 3)、いくつかの分子間 Se···S 接触が存在することから、伝導バンドは形成されていると考えられる。従来の磁性アニオンを含む伝導体とは異なり FeBr₄⁻アニオンは *b* 軸方向に一次元鎖を形成し BETS 分子がそれを取り囲んで伝導経路を形成するという新しい磁性伝導体となっている。バンド計算などは今後検討する。電気抵抗は 100K 付近まで平になってからゆっくり上昇、50K 付近から急激に立ち上がる(図 4)。BETS・FeBr₄ の伝導性と磁性の相関に関する研究は現在進行中である。

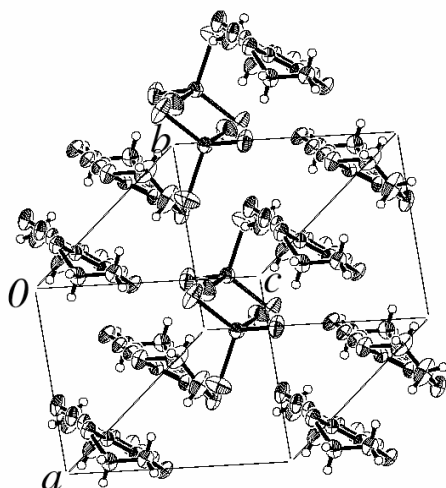


図 3. BETS・FeBr₄ の結晶構造

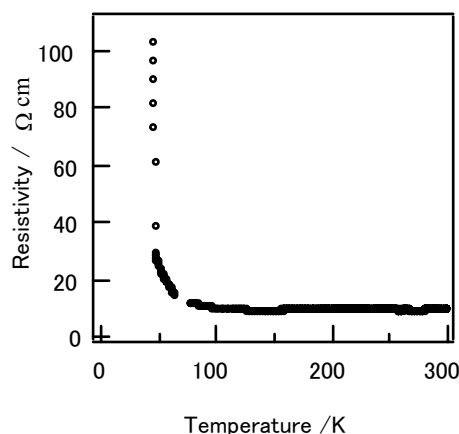


図 4. BETS・FeBr₄ の電気抵抗の温度依存性

κ -(BETS)₂MX₄ (M=In, Tl, X=Cl, Br) 錯体のうち κ -(BETS)₂TlCl₄ は超伝導になるが、 κ -(BETS)₂InBr₄ と κ -(BETS)₂TlBr₄ は 0.5K までの測定温度範囲では超伝導が見つからない。しかし、 κ -(BETS)₂MX₄ (M=In, Tl, X=Cl, Br) は急激に 100K まで冷却すると 2 倍周期構造になる。 κ -(BETS)₂InBr₄ の結晶データは室温では orthorhombic, *Pnma*, *a*=11.650(2)Å, *b*=37.452(7)Å, *c*=8.565(2)Å, *V*=3737Å³, *Z*=4, *R*, *R*_w=0.026, 0.031 であるが、100K では *a*, *c* 軸が変化し体積が 2 倍となって orthorhombic, *Pca2*₁, *a*=17.038(6)Å, *b*=37.588(13)Å, *c*=11.382(4)Å, *V*=7289 Å³, *Z*=8, *R*, *R*_w=0.089, 0.106 に変化する。これらの錯体の電気抵抗は 130~150K 付近まで上昇してから減少する。また、新規な 8 倍周期カラムをもつ λ' -(BETS)₂TlBr₄ (図 5 の電気抵抗は室温からゆっくり上昇する。なお、 λ' 構造は λ 構造と同じ 4 倍周期構造で GaBr₄ 塩 [λ' -(BETS)₂GaBr₄] で見出されている。当日には BETS・FeBr₄ と BETS・GaBr₄ の磁気的性質などを合わせて報告する予定である。

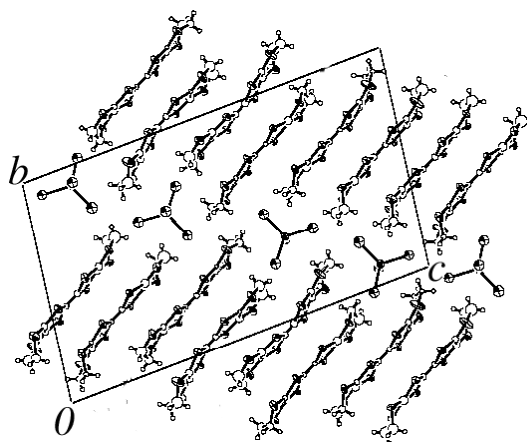


図 5. λ' -(BETS)₂TlBr₄ の結晶構造