

一次元ビスオキサラト白金錯体における伝導性の圧力効果

(筑波大化¹・東大物性研²・物構研³・九大院理⁴)○山本 千尋¹・西川 浩之¹・辺土 正人²・上床 美也²・澤 博³・北川 宏⁴・大塩 寛紀¹

【序論】 我々は、金属間結合をもつ一次元鎖に常磁性イオンを組み込む事により、磁性と伝導性が共存する系の研究を行ってきた。このような磁性と伝導性が共存する系では、伝導電子と局在スピンによる新たな物性発現が期待される。我々が合成した Cu(II)イオンが組み込まれた一次元ビスオキサラト白金錯体 $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_n]_6[\text{Pt}(\text{ox})_2]_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3$ or 4) (図 1・表 1-A) は、形式酸化数+2.286 の Pt イオン 7 つに対し、1 つの Cu イオンがオキサラト配位子により伝導カラムと結合している。この錯体は、電気抵抗率の温度依存性に試料依存性を示し、絶縁体から金属まで様々な伝導挙動が観測された。今回、圧力下における電気伝導度測定を行い、外場応答性について検討した。また、詳細に X 線構造解析を行うことにより、試料により格子定数が異なる 2 種類の結晶が存在することが明らかとなったので報告する。

【実験】 電気抵抗測定は直流四端子法により半導体試料を用いた。圧力下における電気抵抗率の温度依存性測定した。圧力媒体としてダフニーオイルを用い、常圧から 3 GPa の圧力下における測定をピストンシリンダー型セル、2 ~ 8 GPa 下における測定はキュービックアンビル高圧装置を用いて測定を行った。また、それぞれの測定につき別の半導体試料を用いた。

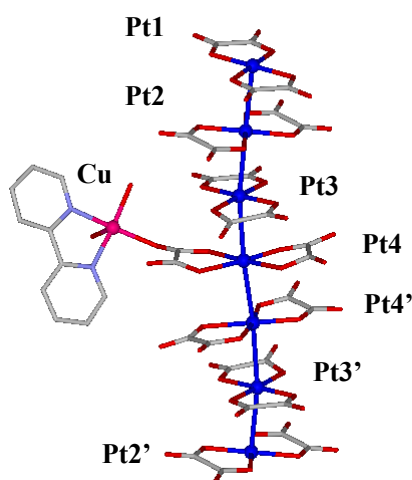


図 1. $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_n]_6[\text{Pt}(\text{ox})_2]_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
($n = 2, 3$ or 4)

表 1. 結晶学的パラメーターの比較

	A	B
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a(\text{\AA})$	11.086(2)	15.910(6)
$b(\text{\AA})$	14.621(3)	19.772(8)
$c(\text{\AA})$	19.698(4)	20.594(8)
$\alpha(^{\circ})$	108.146(4)	78.283(6)
$\beta(^{\circ})$	92.140(4)	73.745(6)
$\gamma(^{\circ})$	105.115(4)	71.742(7)
$V(\text{\AA}^3)$	2094.4(9)	5859(4)
Z	1	2
wR	0.0879	0.1015
R	0.0377	0.0425

【結果・考察】 X線構造解析により得られた2種の結晶学的パラメーターを表1-A, Bに示す。A, Bどちらの構造においても白金イオン7個に対し1個の銅(II)イオンがオキサラト配位子により伝導カラムに結合しており、その他の5個の銅(II)錯体はカウンターとして組み込まれている。しかしながら、構造B $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_n]_6[\text{Pt}(\text{ox})_2]_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3$ or 4)では結晶溶媒として含まれる水分子が1つ多く、そのために結晶格子が大きくなっていることが見出された。また、A, Bの結晶構造には結晶水による水素結合ネットワークが形成されており、現在A, B間のネットワーク構造の違いなどについても検討中である。また、これらの構造は物性の違いに影響を与えていると考えられ、電気抵抗率の温度依存性と構造との関連を明らかにすることにより、物性発現機構を明らかにすることができると期待される。

半導体試料を用い、0.5 ~ 8 GPaの圧力下における電気抵抗率の温度依存性を測定したところ、図2に示す結果が得られた。図2(a)に示すように、常圧で半導体である試料($E_a = 34$ meV)が圧力の印加に伴い徐々に電気抵抗率が減少し、2 GPaにおいて半導体から電気抵抗率の温度依存性を殆ど示さない半金属もしくはナローギャップ半導体的な伝導挙動($E_a = 8$ meV)を示した。また、図2(b)に示すようにさらに高圧下における測定により、2 ~ 5 GPaの圧力範囲では伝導挙動に変化が見られず、7 GPaで電気抵抗率が増加し半導体的な挙動を再び示すことが明らかとなった。常圧から2 GPaにおける伝導挙動の変化は加圧により徐々にバンドギャップが小さくなったためと考えられる。7 GPa以上の圧力下における伝導挙動の変化については検討中である。

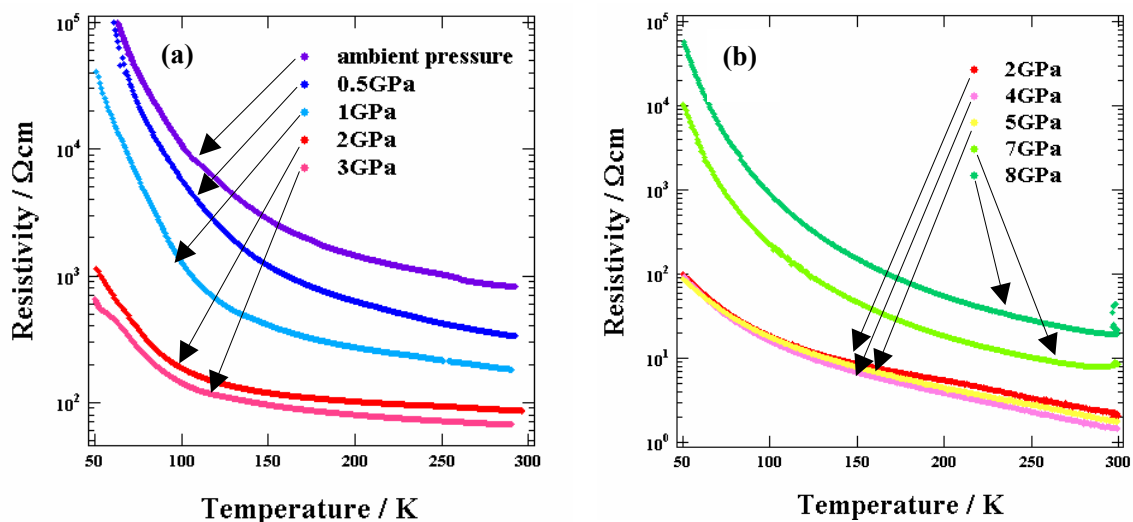


図2. 圧力下における電気抵抗率の温度依存性
(a) ピストンシリンダー型セル, (b) キュービックアンビル高圧発生装置