

$\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[M(CN)<sub>6</sub>][N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O (M = Co<sup>III</sup>, Fe<sup>III</sup>) の高圧下輸送特性

(京大院理<sup>1</sup>, 東工大院理<sup>2</sup>, 愛媛大工<sup>3</sup>, レンヌ第一大<sup>4</sup>) ○坂田雅文<sup>1</sup>, 前里光彦<sup>1</sup>, 吉田幸大<sup>1</sup>, 太田明<sup>2</sup>, 宮崎隆文<sup>3</sup>, Lahcène Ouahab<sup>4</sup>, 斎藤軍治<sup>1</sup>

## 【序】

新規 $\pi$ -d 錯体  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[M(CN)<sub>6</sub>][N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O (M = Co<sup>III</sup>, Fe<sup>III</sup>) は、Co, Fe 錯体ともに  $\kappa$ -型のドナー配列を取り (図 1)、+0.5 価の電荷を持つドナー分子は二量体を形成している。この二量体化により伝導バンドは二つに分裂し、実質的な 1/2-filled となっている。常圧下における X 線構造解析、ESR 及び SQUID 測定、ラマンスペクトル、輸送特性測定の結果は、室温相がモット絶縁体であることを示唆している<sup>[1]</sup>。

図 2 は常圧下における Fe 錯体の電気抵抗の温度依存性である。約 280 K から抵抗値が徐々に増大する。また、磁化率においても 280 K 付近から連続的な減少が観測される。低温でのラマンスペクトルにおいては、+0.5 価の BEDT-TTF に帰属されるピークと共に、+1 価及び 0 価の BEDT-TTF に帰属されるピークが観測され、約 230 K 前後から後者のピーク強度が徐々に増大する。このことは、温度の低下と共に電荷の不均化が連続的に成長することを示唆しており、成長が始まる温度 ( $T_c$ ) は抵抗値が急激に上昇し始める温度に対応している。さらに温度を下げると、約 150 K 以下で電荷はほぼ完全に +1 価と 0 価に不均化し、低温相は電荷整列相であることが ESR 及び SQUID 測定、低温 X 線構造解析、ラマンスペクトルから示唆される。従って、上記錯体はモット絶縁体から電荷整列相への連続的な電荷不均化の成長を伴う特異な転移を示す。しかしながら、室温で既にモット絶縁体であり、且つ低温では電荷の自由度が電荷整列により消失するために、 $\pi$ -d 系における遍歴電子一局在スピン間相互作用は期待できない。

そこで本研究では、上記錯体について、電荷整列相の周辺相の探索を行うと共に、絶縁化の抑制と常圧では観測されていない  $\pi$ -d 間相互作用の発現を目的として静水圧下における輸送特性測定を行った。

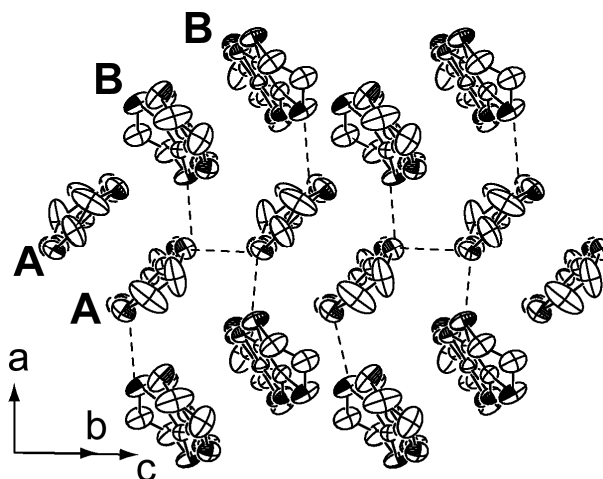


図 1 ドナー層構造 (室温)  
A, B はそれぞれ結晶学的に独立な分子  
点線は S-S 原子間接触を示す。

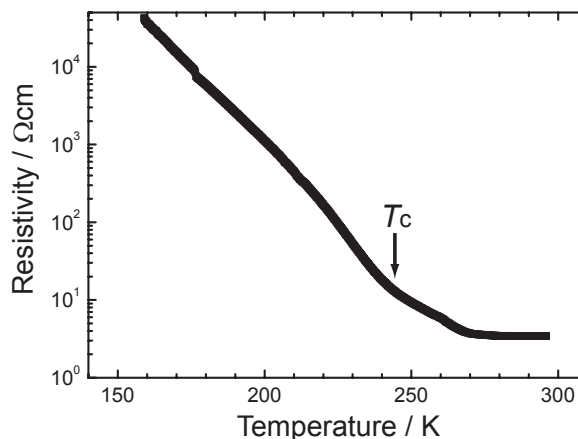


図 2 常圧下における電気抵抗の温度依存性  
(Fe 錯体)

### 【実験】

電気抵抗はドナー層内方向について4端子法により測定した。2 GPa以下の圧力領域についてはCu-Be製ピストンシリンダーセルを用い、2 GPa超の高圧領域については、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いて、約9 GPaまでの静水圧下における電気抵抗測定を行った<sup>[2,3]</sup>。圧力媒体にはダフネオイル 7373 を用い、DACにおける圧力決定にはルビーの  $R_1$  蛍光線の圧力シフトを用いた。

### 【結果】

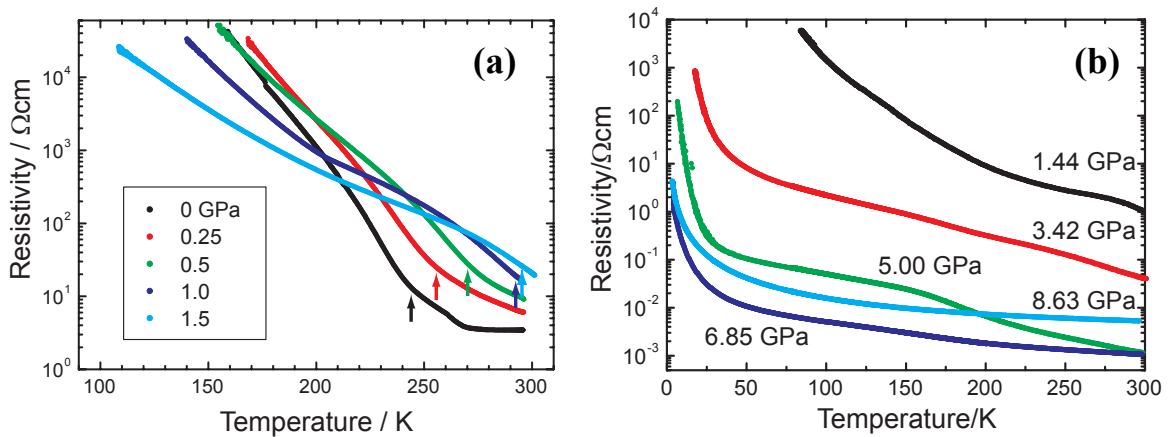


図3 電気抵抗の圧力依存性

- (a) 低圧領域 (Fe 錯体) 矢印は  $T_c$  を示す
- (b) 高圧領域 (Co 錯体)

図3にCu-Be製セル(図3(a))及びDAC(図3(b))を用いて測定した電気抵抗の圧力依存性をそれぞれ示す。図3(a)にはFe錯体の結果を示しているが、Co錯体についてもほぼ同様の測定結果が得られた。Cu-Be製セルを用いた2 GPa以下の圧力領域での測定では、圧力の印加に伴い、 $T_c$ が高温側へシフトした。このことは2 GPa以下の静水圧の印加が電荷分離状態を安定化させることを示唆している。さらに高い圧力を印加するために、DACを用いた測定を行った。2 GPa以下の測定においては、Cu-Be製セルを用いた場合と同様に、 $T_c$ の高温側へのシフトが見られ、室温での抵抗値は圧力の印加と共に上昇した。さらに圧力を印加すると2~3 GPaの圧力領域を超えたところで室温抵抗値は減少に転じ、絶縁化の抑制が観測された。抵抗の温度依存性は3 GPa超の圧力領域においても、室温から熱活性型であったが、その温度依存性は圧力が増大すると共に減少し、最高圧力の約9 GPaにおいてはほとんど温度依存性が見られなくなった。従って、さらなる高圧下においては絶縁化の完全な抑制が達成できると考えられる。現在、再現性を含めて詳細な測定を行っており、その結果については当日報告する。

### 【参考文献】

- [1] 太田明, L. Ouahab, 吉田幸大, 前里光彦, 斉藤軍治, R. Swietlik, 日本化学会第85春季年会, 3G4-50
- [2] S. Matsuzaki, *Rev. Sci. Instrum.*, **65**, 221 (1994)
- [3] T. Adachi, H. Tanaka, H. Kobayashi, T. Miyazaki, *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 2358 (2001)