

# 立体障害を導入した新規有機伝導体 $\beta'$ -(C5ET)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の磁性

学籍番号:46146 氏名: 吉見 一慶 研究室:森研究室

## 【背景・目的】

低次元有機導体として最初に超伝導を示した物質は(TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>で  $T_c = 0.9$  K (11 kbar の圧力下)であり、以来次々と有機超伝導体が発見されていた。その数は現在で 120 種類を超えるほどにまでなったが、そのうち 50 種類は BEDT-TTF 塩(ET 塩)である。

有機超伝導体は分子を基本単位とするため電子相関の効果が、超伝導出現にも深く関与していると考えられる。そこで ET 塩周辺の物質パラメータを変化させて、超伝導周辺の電子状態に関する知見を得ることを目指した。物質パラメータ制御の方法として伝導に寄与しないアニオンの種類を変えることで、化学圧でバンド幅と電子相関を調節する方法がよく知られている。一方、我々の研究室では伝導に寄与しているドナーに立体障害を付加させた新規物質  $\beta'$ -(C5ET)<sub>2</sub>X (図 1) を開発することに成功した。立体障害を導入することで、バンド幅および電子相関の効果を直接変化させていくことが可能である(図 2)。また、 $\beta'$ -(C5ET)<sub>2</sub>X は昨年  $P = 82$  kbar 下  $T_c = 14$  K で超伝導となった  $\beta'$ -ET<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> と同じ構造をもつ。これは現在有機超伝導体の中で最も高い転移温度を記録している。このように立体障害を付加し化学的負圧を印加した時、電子状態がどのように変化したかを調べるため、実験的および理論的に磁化率を測定、解析したので報告する。

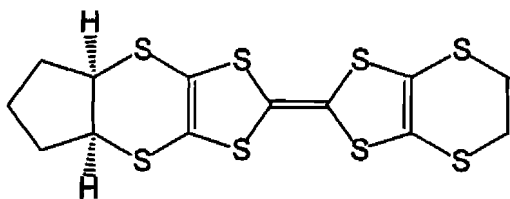


図 1 C5ET の分子構造

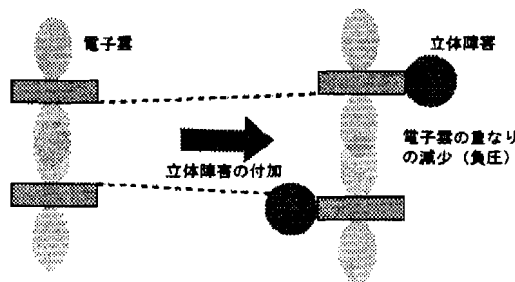


図 2 立体障害の概念図

## 【実験方法】

単結晶作成は用いるドナー、支持電解質、溶媒については C5ET, TBA · PF<sub>6</sub>, クロロベンゼン (18 ml) で行なった。作業としては溶媒に不活性ガス (今回は窒素ガス下) 下でドナー分子 C5ET、支持電解質を溶かし定電流電解法で行なった。定電流電解法では白金棒 ( $\Phi = 1$  mm) を用い、電流値は  $0.25 \mu\text{A}$  とし  $20^\circ\text{C}$  に保った恒温槽中で約一週間結晶成長させた。

結晶構造解析は、イメージングプレート型 X 線回折計 (M21X, M18XCE) を用いて測定した。今回は格子定数に関して  $T = 20$  K までの変化を捉えるという目的があったため、イメージングプレート型 X 線回折計を用いて  $\Phi = 40 \pm 3^\circ$  で各温度に対して振動写真の撮影を行った。ただし  $T = 20, 100, 300$  K の各温度に関しては  $\Phi = 0 \sim 180^\circ$ 、 $\Delta\Phi = 6^\circ$  のもとで計 30 枚、結晶構造解析用の反射強度を測定した。またこれらの情報に基づいて拡張ヒュッケル法および強結合近似を用いて数値計算することにより、バンド構造とフェルミ面を得た (図 3)。また磁化率は SQUID (Quantum Design, MPMS5) を用いて、 $a^*$ 、 $c^*$ 、無配向で 1T を印加したときの温度依存性および  $T = 2$  K における磁場依存性をそれぞれ測定した。

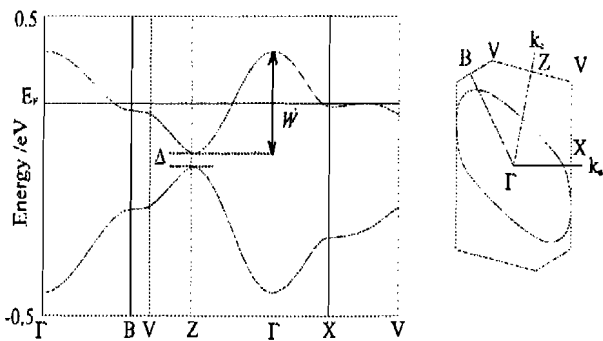


図3 分散関係とフェルミ面(T = 300 K)

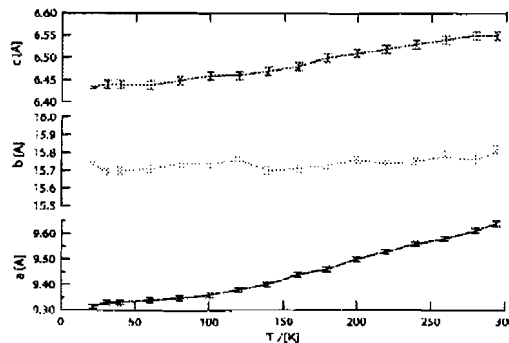


図4 格子定数の温度変化

### 【実験結果と考察】

$\beta'-(\text{C5ET})_2\text{PF}_6$  は構造解析の結果、ダイマー構造をとっていることが分かった。実際、室温における拡張ヒュッケル法による計算では図3のように上部バンドのバンド幅  $W = 0.356$  eV、上部バンドと下部バンドに  $\Delta = 0.049$  eV のギャップがあり、実効的 half-filling 充填バンドが、またフェルミ面の形状より擬2次元 (2D) 的な電子状態が示唆される。また格子定数は温度低下とともに単調減少するものの  $T = 150$  K 付近で変化の割合に変化が見られ(図4)、実際  $T = 300$  K と  $T = 100$  K の分子形状を見ると分子にねじれが生じていることが分かった。ダイマー性に関してはバンド計算による結果から低温になるに従い、より強くなっていることが分かった。伝導度は半導体的な振る舞いをし、活性化エネルギーは  $T > 250$  K では 245 meV、低温部では  $0 < T < 150$  K では 107 meV に落ち着くことが分かった。  $150 < T < 250$  K では先述したように分子のねじれに起因し活性化エネルギーの連続的な変化が生じたと考えられる。

この塩の磁化率を測定したところ、図5に示すように室温で  $9.57 \times 10^{-4}$  emu/mol であり、温度低下とともに磁化率は増加し約 90 K に山をもつ。また 8 K 以下で結晶  $a^*$  と  $c^*$  方向に磁場を印加した時異方的な振る舞いが観測された(図6)。2 K での磁場依存性で  $a^*$  方向にスピントップが見られるので、 $a^*$  軸方向を容易軸とした  $T_N = 8.0$  K の反強磁性体であることが明らかとなった。ほぼ同じ構造を持つ ET 塩である  $\beta'-\text{ET}_2\text{ICl}_2$  は  $T_N = 22$  K で同じく反強磁性転移を起こすが、この C5ET 塩での転移温度の低下は立体障害を導入したことにより 2D 間層間の交換相互作用が減少したためと考えられる。 $J \approx 4t^2/U_{\text{eff}}$  の近似を用いて  $T = 100, 100, 20$  K に対する

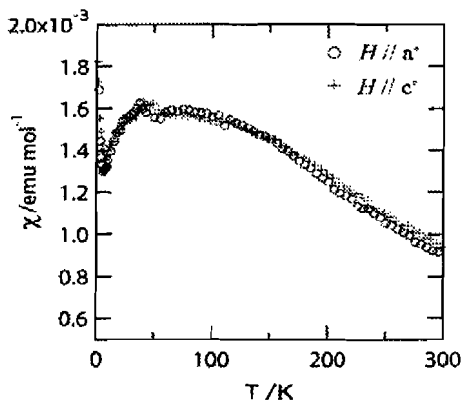


図5 磁化率の温度依存性

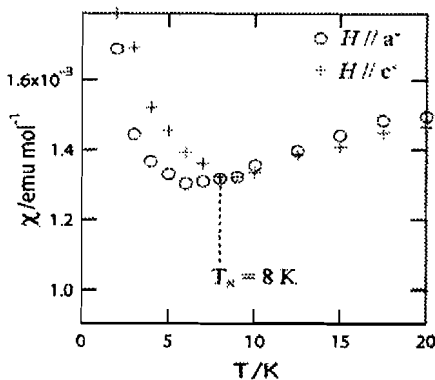


図6 磁化率の異方的振る舞い

$J$ の比を見積もったところ、 $T = 300$  Kでは異方的2次元Heisenberg模型であったのに対し、 $T = 100$  K付近ではほぼ等方的2次元Heisenberg模型になっていた。また、 $U_{\text{eff}}$ は低温になるにつれダイマー性が強くなることを反映し大きくなると考えられる。実際、磁化率に関してもそれを反映した $J$ の温度変化を見せており、異方的2次元Heisenberg模型で室温における絶対値が合い、更に最適化されように $J$ を選びフィットしたところ、磁化率が極大値を取る温度( $T_f$ )よりも低温では磁化率は異方的Heisenberg模型よりも大きな値を取り、 $T_f$ よりも高温においては異方的Heisenberg模型と同じように振舞うがずれが存在していることが分かった。この $J$ の変化は移動積分の異方性が低温になるに従い少なくなっていくことに起因し二次元性が強くなったこと、また同時にエネルギーギャップが大きくなったことの二つに起因していると考えられる。次元性の増加は磁化率を減少させるのに対し、エネルギーギャップの増加は $U_{\text{eff}}$ の増加につながり $J$ が減少、磁化率の増大をもたらす。この二つの効果が競合することで磁化率の特異的に振る舞いが解釈される。他の立体障害の付加しない物質においてはこのような現象が観測されないことから、立体障害の付加により分子のねじれの影響が大きくなり、それに伴い分子軌道の異方性が強くなったと考えられる。

立体障害がどのようにET塩に付加したのかを比較するため同一型を持つ $\beta'$ - $\text{ET}_2\text{ICl}_2$ の解析のデータ( $\# = 0.27$ ,  $\Delta = 0.17$  eV)と常温における $\beta'$ - $(\text{C5ET})_2\text{PF}_6$ のデータを比べる。するとバンド幅はほぼ同程度なのに対し後者のエネルギーギャップはオーダーが一つ小さくなっている。このことからC5の付加はダイマー内の距離を離す方向に行なわれたことが分かる。またダイマー性の低下から、金属化、さらに超伝導転移に至るまでの圧力は $\beta'$ - $\text{ET}_2\text{ICl}_2$ より小さくてすむと予想される。ただし、今の場合分子のねじれの効果は圧力を静水圧でかけた際、空間が等方的に縮められることに注目し、高圧力でかければねじれるエネルギーの方がねじれない時の

配位よりもエネルギー的に損になると仮定した。このように、ダイマー性が弱くなった時の転移温度はどのようになるのか、ダイマー近傍に注目したダイマーと超伝導との競合の探索、さらに立体障害の種類を変化させていくことで、分子の自由度を利用してうまく電子相関を制御していくということができれば理論との整合性の有無の確認を調べられるという点で非常に興味深い。

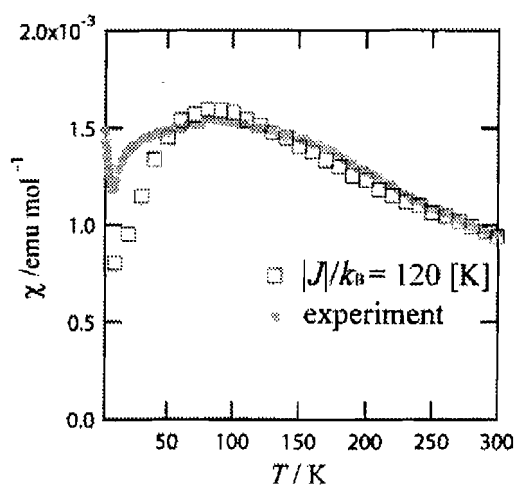


図7 異方的2次元Heisenberg模型によるフィット( $J/k_B = 120$  K,  $J'/J = 0.38$ )