

## 電荷秩序系分子性超伝導体

 $\beta$ -(*meso*-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> 及びその類塩体の構造と物性

物質系専攻 47-106018 四竈 格久

指導教員:森 初果 教授

キーワード: 分子性導体、電荷秩序相、ダイマーモット相、圧力誘起超伝導

## 【序】

近年、分子性物質において分子の自由度を利用した機能性物質の開発と構造、物性研究が精力的に行われている。我々は分子性結晶の電子相関を系統的に制御するためにドナー分子の化学修飾を行い、圧力誘起超伝導体 $\beta$ -(*meso*-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>を作成した [図 1(a)]。通常、強相関系分子性導体は 3/4 充填バンドを持つため、ドナー分子の二量化が強い結晶はダイマーモット相、弱い結晶は電荷秩序相を有する。その中で、表題物質は両者の間に位置し、

高温相ではダイマーモット相で、温度低下とともにダイマー内の電子分極が起こり、75 K でこの電子分極が秩序化して、長距離チェッカーボード型電荷秩序相が出現する。その際、金属-絶縁体転移が起こり、競合するダイマーモット相が抑えられ、また 0.06 GPa の弱い圧力を印加すると、 $T_c = 4.6$  K で超伝導転移する (図 1) [1, 2]。圧力-温度相図では超伝導

相と電荷秩序相が隣接しているが、チェッカーボー

ド型の電荷秩序がどのように超伝導に関係しているかは未解明である。

本研究では、このチェッカーボード型電荷秩序系結晶の基底状態及び超伝導相との相関を明らかにするために、まず $\beta$ -(*meso*-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の良質な単結晶を作成し、室温・低温の結晶・電子構造、圧力下の電気抵抗率、静磁化率、スピン磁化率を調べた。また類塩体である $\beta$ -(*meso*-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>X (X = AsF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub>, NbF<sub>6</sub>)を作成し、構造と物性を調べたところ、AsF<sub>6</sub>塩においても超伝導転移が観測されたので報告する。

## 【実験】

$\beta$ -(*meso*-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の単結晶は、定電流電解法で、窒素雰囲気下、溶媒としてクロロベンゼンを使用し、テトラブチルアンモニウム PF<sub>6</sub>塩を電解質としてドナーを 0.5 $\mu$ A の定電流で 7 日間酸化して、1.0 $\times$ 0.075 $\times$ 0.025 mm<sup>3</sup>のサンプルを育成した。常圧・加圧下における電気抵抗率測定は、Quantum Design PPMS を使用した。その際、圧力セルは BeCu と NiCrAl

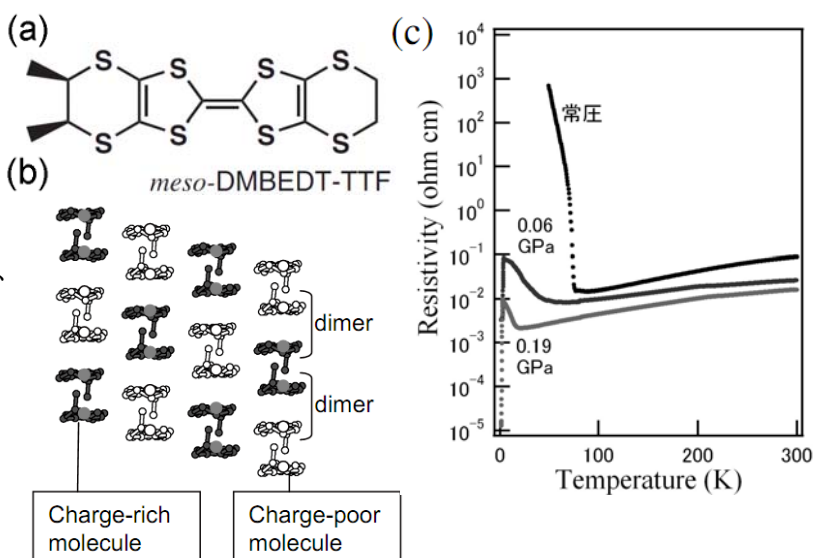


図 1 (a)DMBEDT-TTF の分子構造、 $\beta$ -(*meso*-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の(b)チェッカーボード型電荷秩序パターン、(c)常圧・加圧下における電気抵抗率の温度依存性。

の二重セルを用い、圧力媒体は Daphne7373 を使い、圧力は鉛の超伝導転移温度より決定した。また静磁化率は Quantum Design MPMS を用い 1 T 下で、スピン磁化率は、BRUKER 社製 ESR (Electron Spin Resonance)を用いて測定を行った。X 線結晶構造解析ではリガク Mercury CCD X 線回折計で反射を収集し Crystal Structure ver.3.8 を用いて解析を行った。

### 【実験結果及び考察】

育成した単結晶において、30 K の絶縁相での X 線結晶構造解析の結果、チェッカーボード型の電荷秩序が見出され、圧力下における電気抵抗率の測定においても超伝導転移が観測された。これらのことから、作成したサンプルは非常に良質であると考えられる。この単結晶 8.25mg で SQUID を用いた静磁化率の測定を、1 個の単結晶で ESR スピン磁化率の測定を行った。図 2 に示すように常圧、75 K 付近において、長距離電荷秩序化に伴い金属—絶縁体転移が起こり、静磁化率も 300 K で  $5.26 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$  であるが 80 K で  $4.52 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$  と単調に減少し、転移温度で急激な減少が観測された。ESR スピン磁化率測定結果からも、室温から温度低下とともに緩やかに減少し、80 K 付近から急減することが観測されている(図 2)。これらの結果から低温での静磁化率の上昇は不純物( $S=1/2$  で 0.91 %)によるものであることがわかり、常圧ではチェッカーボード型の電荷秩序を反映して、基底状態はスピニングレットの状態をとることがわかった。

また、 $\beta(\text{meso-DMBEDT-TTF})_2\text{PF}_6$  の類塩体  $\beta(\text{meso-DMBEDT-TTF})_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{AsF}_6, \text{SbF}_6, \text{NbF}_6$ ) に関して 30 K での X 線結晶構造解析と圧力下での電気抵抗率の測定を行った。その結果、 $\text{AsF}_6$  塩では  $\text{PF}_6$  塩と同様にチェッカーボード型の電荷秩序が観測された。一方  $\text{SbF}_6$  塩、 $\text{NbF}_6$  塩では 30 K において超格子は観測されなかった。また圧力下での電気抵抗率の測定では  $\text{AsF}_6$  塩において 0.146 GPa の圧力下において 4.2 K で超伝導転移を観測し、25 K 以下の電気抵抗率が上昇している領域において正の磁気抵抗が観測された(図 3)。この正の磁気抵抗は、 $\theta$  型の電荷秩序系分子性導体において示唆されている、電荷秩序形成に由来した Pauli

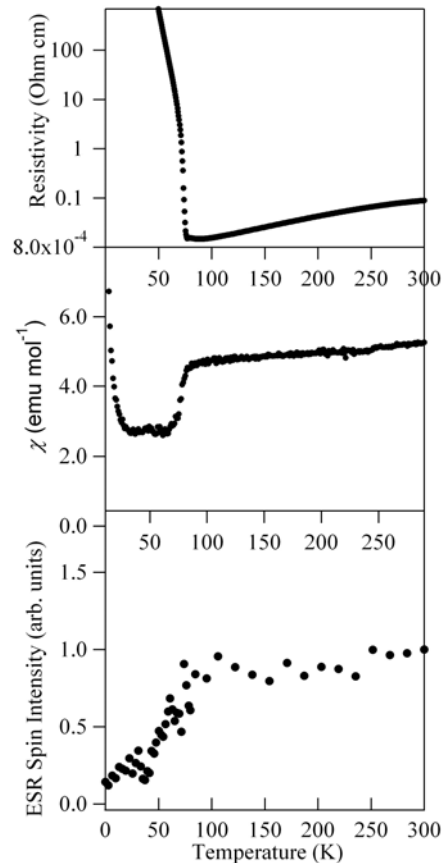


図 2  $\beta(\text{meso-DMBEDT-TTF})_2\text{PF}_6$  の常圧下での電気抵抗率と静磁化率及びスピン磁化率の温度依存性

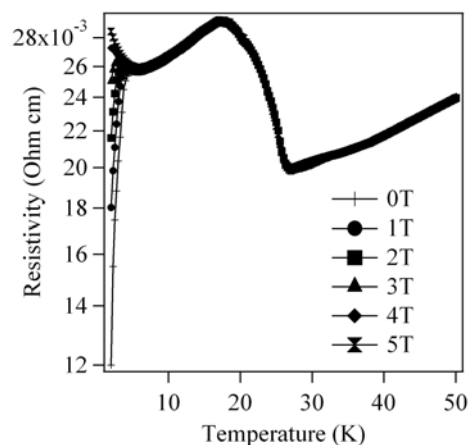


図 3  $\beta(\text{meso-DMBEDT-TTF})_2\text{AsF}_6$  の圧力下での磁場一定温度掃引

Blockade の効果ではないかと考えられる[3]。この結果から、25 K 以下での電気抵抗率の上昇は電荷秩序の成長によるものであると考えられ、AsF<sub>6</sub> 塩に関しても電荷秩序相と超伝導相が隣接する系であることがわかった。一方、SbF<sub>6</sub> 塩、NbF<sub>6</sub> 塩では超伝導転移は観測されなかった。これらの結果は超伝導の発現に長距離チェッカーボード型の電荷秩序形成が寄与していることを示唆する結果である。

### 【まとめ】

本研究では、ダイマーモット相と電荷秩序相が競合する系である  $\beta$ -(meso-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> に関して、圧力-温度相図を図 4 にまとめた。常圧において、高温ではダイマーモット相であるが、温度低下とともに二量体内の電子分極が起こり、75 K 付近において電子分極が揃ったチェッカーボード型の電荷秩序が成長し、今回磁化率の測定より基底状態は、電荷

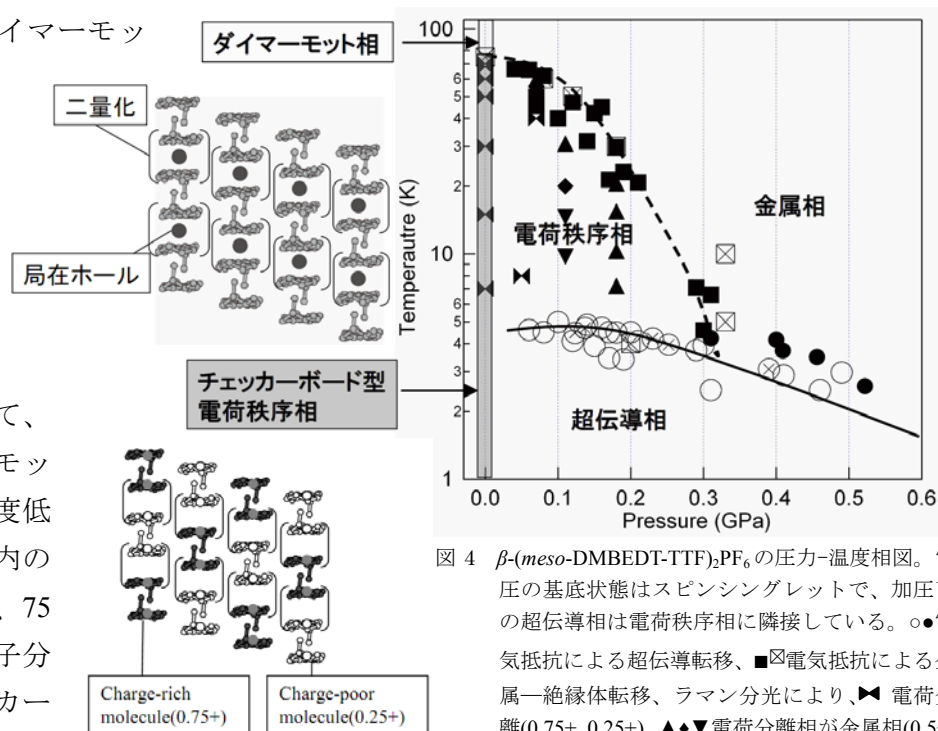


図 4  $\beta$ -(meso-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の圧力-温度相図。常圧の基底状態はスピニングレットで、加圧下の超伝導相は電荷秩序相に隣接している。○●電気抵抗による超伝導転移、■電気抵抗による金属-絶縁体転移、ラマン分光により、◀▶電荷分離(0.75+, 0.25+)、▲◆電荷分離相が金属相(0.5+)より、少ない、同程度、多い。

パターンを反映してスピニングレットとなることがわかった。またその類塩体を作成し、構造、物性を測定したところ、低温で長距離チェッカーボード型の電荷秩序状態が形成される AsF<sub>6</sub> 塩に関してのみ、圧力下で超伝導転移することを見出した。これらの結果より T. Clay らによって提唱されている Paired Electron Crystal の理論を支持することが明らかとなった[4]。

### 【参考文献】

- [1] S. Kimura *et al.*, *Chem. Commun.* **2004**, 2454-2455; S. Kimura *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1456 (2006); M. Tanaka *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 024714 (2008).
- [2] N. Morinaka *et al.*, *Phys. Rev. B* **80**, 092508 (2009).
- [3] T. Yamaguchi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 116602 (2007).
- [4] H. Li, R. T. Clay, and S. Mazumdar, *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 272202(2010); S. Dayal, R. T. Clay, H. Li, and S. Mazumdar, *Phys. Rev. B* **83**, 245106(2011).

### 【学会発表】

1. 日本物理学会第 66 回年次大会 「 $\beta$ -(meso-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の伝導性と磁性」 (口頭発表)
2. 分子科学討論会 「圧力誘起超伝導体  $\beta$ -(meso-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の構造及び伝導性、磁性」 (口頭発表)