

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 23 年度

修士論文

電荷秩序系分子性超伝導体
 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ 及びその類塩体の
構造と物性

2012 年 1 月 24 日提出

指導教員：森 初果 教授 印

47-106018：四竈 格久

目次

1. 序	2
1.1 分子性導体と強相関電子系	2
1.1-1 分子性導体	2
1.1-2 強相関電子系	5
1.2 超伝導	6
1.3 電荷秩序と超伝導	7
1.4 分子性導体 β -(<i>meso</i> -DMBEDT-TTF) ₂ PF ₆ と本研究の目的	9
2. 実験	14
2.1 結晶作成	14
2.2 単結晶 X 線結晶構造解析	15
2.3 常圧及び圧力下における電子輸送測定	15
2.4 静磁化率及びスピン磁化率測定	16
3. 結果及び考察	17
3.1 分子性導体 β -(<i>meso</i> -DMBEDT-TTF) ₂ PF ₆ の低温結晶構造と物性	17
3.1 (a)常圧及び圧力下での電気抵抗率測定	17
3.1 (b)常圧下における磁化率測定	19
3.1 (c)放射光を用いた低温 X 線結晶構造解析	20
3.2 分子性導体 β -(<i>meso</i> -DMBEDT-TTF) ₂ X (X = AsF ₆ , SbF ₆ , NbF ₆) の低温結晶構造と物性	23
3.2 (a)低温での X 線結晶構造解析	23
3.2 (b)常圧及び圧力下での輸送測定	25
3.3 分子性導体 α' -(<i>meso</i> -DMBEDT-TTF) ₂ PF ₆ の結晶・バンド構造と物性	31
3.3 (a)X 線結晶構造解析	31
3.3 (b)分子間の重なり積分とバンド計算	32
3.3 (c)常圧及び圧力下での電気抵抗率の温度依存性	34
3.3 (d)磁化率測定	35
3.4 同位体 ¹³ C- β -(<i>meso</i> -DMBEDT-TTF) ₂ PF ₆ の物性	37
3.4 (a)常圧及び圧力下での輸送測定	37
4. まとめ	40

1.序論

はじめに

1911年に水銀での超伝導が発見されて以来現在に至るまで、超伝導に関する研究が精力的に行われてきた。無機物質では酸化物における高温超伝導体を始め、多くの超伝導体が発見されている。一方、有機物質における超伝導体も、1980年に分子性超伝導体(TMTSF)₂PF₆が発見されて以来^[1]現在に至るまで約120種類の超伝導体が発見されている。有機物質では無機物質と比べ構成単位である分子を設計することが可能であり、また分子の自由度を反映した多彩な物性を示すことなどから高温超伝導体の開発が可能なのではないかと期待されている。そこで現在我々は新規の分子性超伝導体の開発及び、その物性についての研究を行っている。ここでは分子性導体の歴史とその仕組み及び、電子状態について述べる。

1.1 分子性導体と強相関電子系

1.1-1 分子性導体

有機物質は銅線の皮膜など、絶縁体材料として利用されていた。しかし1954年に赤松らによって高い伝導性を持つ有機半導体(perylene-臭素錯体)が発見されて以来^[2]現在に至るまで、多くの有機半導体、有機金属、有機超伝導体が開発されてきた。

分子性導体は、電子ドナーからアクセプターへの電荷移動によりホールあるいはエレクトロンの伝導を担うキャリアが生成し、それらが分子の集積する π 電子の伝導パス中を動き、電気伝導が生じる。現在までに多くのドナー分子やアクセプター分子が開発されてきた[図 1.1-1(a)]。

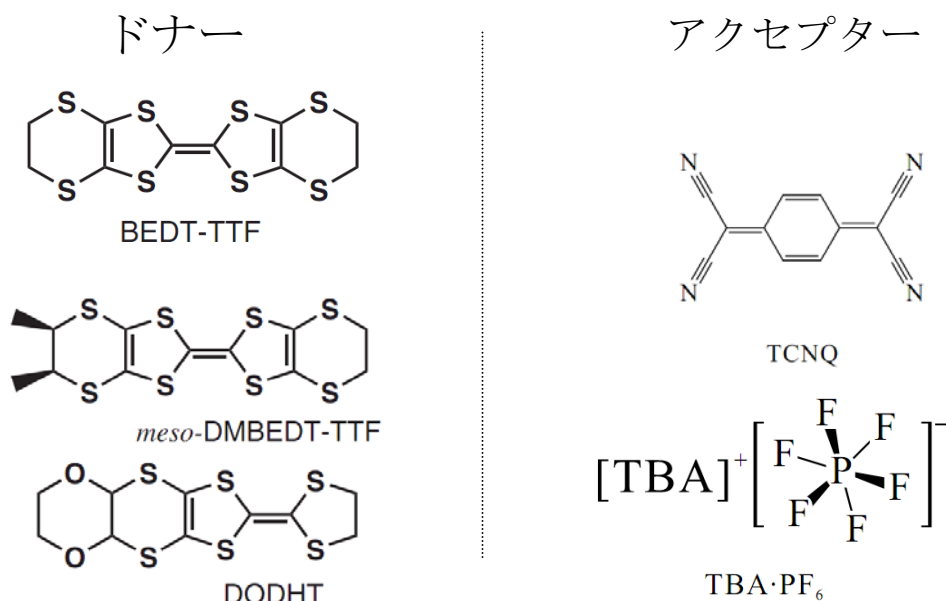


図 1.1-1(a) 分子性伝導体に用いられるドナー分子、アクセプター分子や支持電解質
[TBA = tetrabutylammonium]

近年、BEDT-TTF 塩において超伝導体や、電場や磁場、圧力などの外場応答により非線形伝導、超伝導、巨大磁気抵抗などの多彩な物性を示す物質が見出されている。BEDT-TTF 塩はカラム構造以外の多様な二次元分子配列を実現しているためこのような多彩な物性が発現すると考えられる[図 1.1-1(b)]。

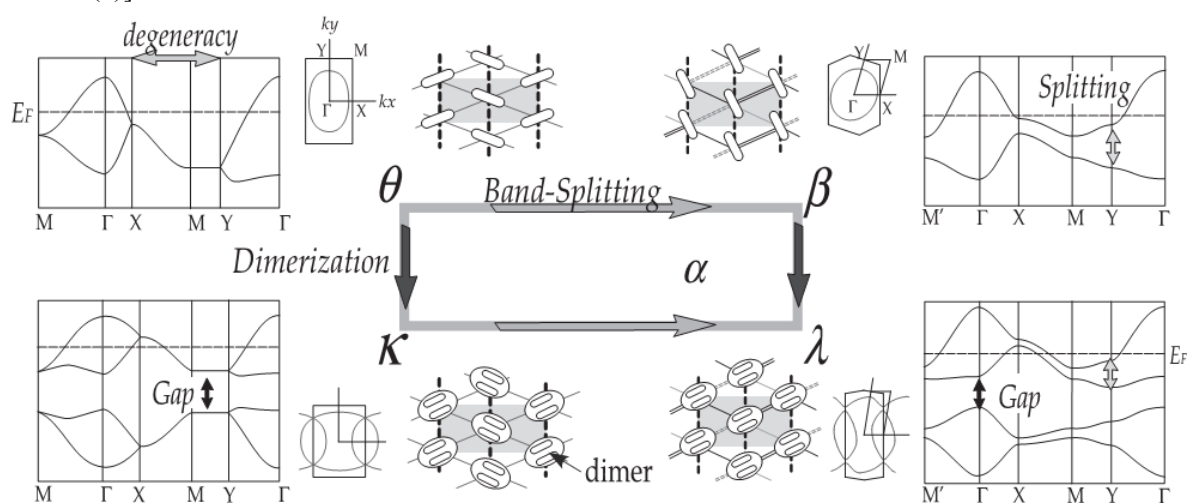


図 1.1-1(b) BEDT-TTF 塩の分子配列とバンド構造

通常の分子性導体ではドナーと-1 価のアニオンが 2 対 1 の組成を持つため、ドナー1 分子あたり 0.5 価で 3/4 充填のバンド構造を有する。しかし[図1.1-1(b)]に示すような、BEDT-TTF 分子が κ 型の配列を持つ物質では、BEDT-TTF 分子がダイマーを形成し、実効的な 1/2 充填のバンド構造を有する。このような物質はダイマーモット絶縁体と呼ばれる。 κ 型の配列を持つ物質では、超伝導転移する物質が数多く見出されており、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ は、分子性超伝導体で初めて常圧下で超伝導転移温度が 10K を超えた物質である^[3]。近年では三角格子のスピンのフラストレーションによって、低温においてもスピンの秩序化せずスピン液体となる現象が注目を集めている。更にこのモットダイマー系は、[図 1.1-1(c)]の相図で表すように、反強磁性相を物理圧あるいは化学圧で抑えると超伝導相が発現することがわかっており、磁性が超伝導発現に寄与しているのではないかと考えられ、盛んに研究が行われている^[4]。

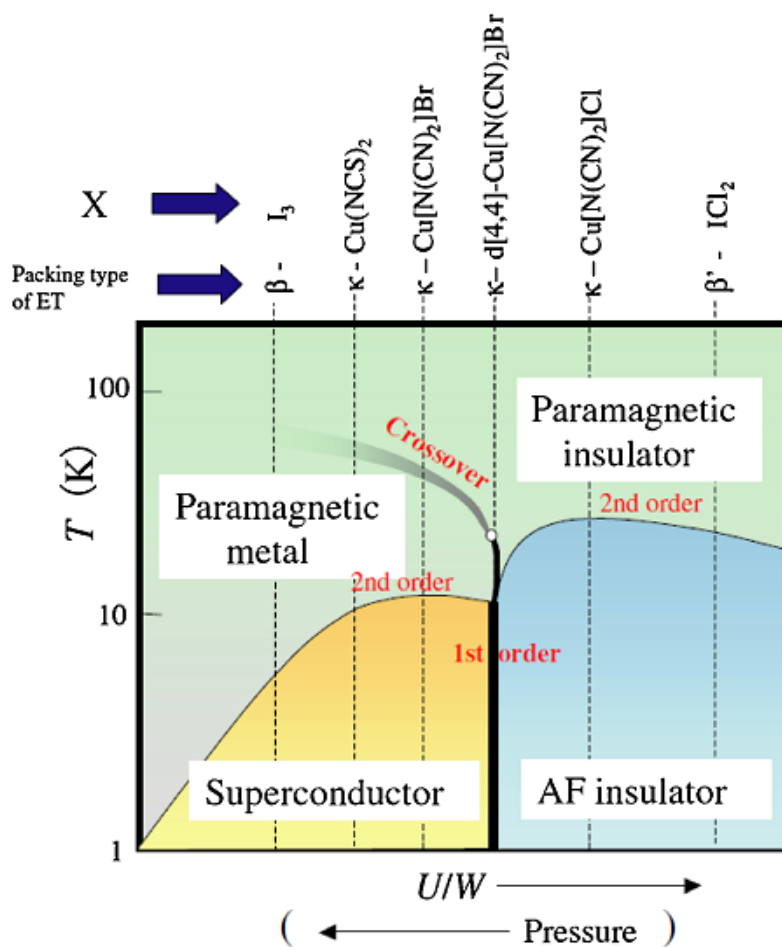


図 1.1-1(c) κ 型の配列を持つ物質の相図

また二量化が弱まった θ 型や β 型の配列を持つ物質群では、長距離クーロン相互作用による電荷秩序と呼ばれる状態が観測されている[図 1.1-1(b)]。BEDT-TTF 分子がこのような配列を持つ系においても超伝導転移する物質が観測されている^[5]。近年では電荷秩序状態における電子の自由度によって超伝導が発現しているのではないかと考えられ、盛んに研究が行われている。

これらの現象は電子同士が強い相関を持つために引き起こされる現象である。このような系を強相関電子系と呼び、次の節で詳しく説明する。

1.1-2 強相関電子系

分子性導体ではキャリア濃度が小さいためクーロン相互作用の遮蔽が効かず、長距離電子間クーロン相互作用が重要な役割を果たす。そのため、キャリアの運動エネルギーと、キャリア間クーロンエネルギーの大小関係によってキャリアの遍歴及び局在性が決まる。充填率制御系の物質においてもこのクーロン相互作用によって電気的性質が変化するものがあり、その度合いが強い系を強相関電子系と呼ぶ^[6]。強相関電子系において、電子 - 電子間の強い相関により 1/2-filling と 3/4-filling のバンド構造を持つ物質では、それぞれ Mott 絶縁相と電荷秩序相と呼ばれる特異な電子状態が見られる。これらの状態は(1)式で示される拡張ハバード模型によって記述される。

$$H = \sum_{i \neq j} t_{ij} a_i^+ a_i + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + V \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (1)$$

(1)式の右辺第一項はキャリアの運動エネルギー W と同意であり、 U はサイト内クーロン相互作用、 V はサイト間クーロン相互作用を表している。1/2-filling のバンド構造を持つ物質では、 W と U に比べて V が非常に小さいので、(1)式右辺第三項を無視して考えることが出来る。このような系では平均で一つのサイトに一つの電子が存在することになる。このとき、電子が隣のサイトに移動するとサイト内でのクーロン相互作用 U が働く。このクーロン相互作用 U が電子の運動エネルギー W より小さいときには、電子がサイト間を移動し金属的な挙動を示すが、 U が W よりも大きくなると電子が各サイトに局在し、電子の移動が起きなくなる。この状態のことを Mott 絶縁体と呼ぶ[図 1.1-2(a)]。分子性導体はドナーとアクセプターが 2 対 1 の構造を持つため 3/4-filling のバンド構造を持つが、 κ 型のサンプルのように、ドナー分子がダイマーを形成することにより実効的 1/2-filling のバンド構造を持つことが知られている。Mott 絶縁体ではスピンの自由度は残っているため伝導性と磁性の両面からの研究が盛んに行われている。また昨今、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃において、二量体内の電荷の自由度により誘電応答が見出されており、モット絶縁相においてスピンばかりでなく電荷の自由度も議論されている^[7]。

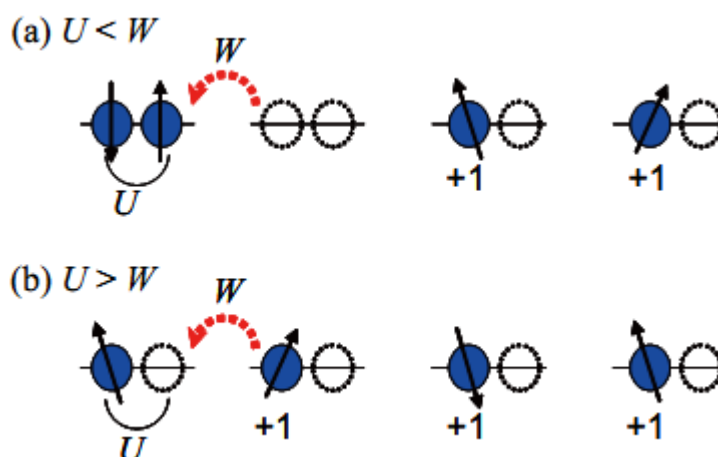


図 1.1-2(a) Mott 絶縁体の模式図(a) $U < W$ (b) $U > W$

また通常の分子性導体のように 1/4-filling のバンド構造を持つ物質では、平均で二つのサイトに一つの電子が存在する。このような系ではサイト間クーロン相互作用 V が働くため、(1)式右辺第三項まで考慮して考える。このとき、サイトに働くクーロン相互作用 V が電子の運動エネルギー W よりも小さいとき、電子はサイトを動くことが可能となり金属的な挙動を示すが、サイト間クーロン相互作用 V が W よりも大きくなると、電子はクーロンエネルギーを得するために、各サイトに 0 価と +1 価に分かれて局在する。このような電荷分離を起こした状態を電荷秩序状態と呼ぶ[図 1.1-2(b)]。

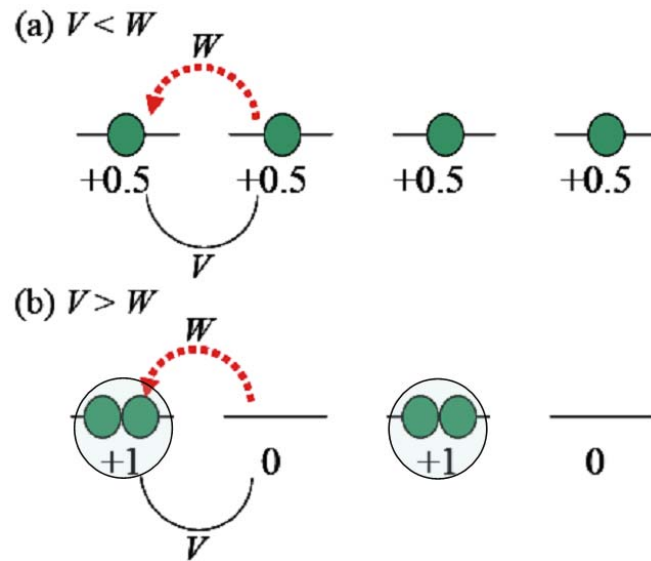


図 1.1-2(b) 電荷秩序状態の模式図(a) $V < W$ (b) $V > W$

1.2 超伝導

物質を低温に冷やして行った際、通常の金属であれば不純物による電子の散乱の影響で低温においても電気抵抗は有限の値を持つ。しかしある種の物質では低温において電気抵抗が消失する完全伝導性と呼ばれる現象が観測されている。これが超伝導転移である。抵抗が消失する際の温度を超伝導転移温度と呼び、 T_c で表される。また超伝導状態の物質では抵抗が消失することの他に、超伝導物質の内部から磁力線が排除される完全反磁性(マイスナー効果)という特徴的な現象が現れる。このような現象はロンドンらによって説明されている。

電気抵抗が無い(電子の摩擦が無い)状態での電子の運動を考える。電子の有効質量を m_e 、速度を \vec{v} 、電流密度を \vec{j} 、電子の密度 n をとすると、運動方程式より

$$\vec{f} = m_e \dot{\vec{v}} = -e\vec{E} \quad (1)$$

$$\vec{j} = -ne\vec{v} \quad (2)$$

(2)式の両辺を t で微分すると、

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{j} = -ne\dot{\vec{v}} \quad (3)$$

(1)、(3)式より、

$$\frac{m_e}{ne^2} \frac{\partial}{\partial t} \vec{j} = \vec{E} \quad (4)$$

この(4)式により、電場 $\vec{E} = 0$ においても、電流密度 $\vec{j} = \text{const}$ となり電流が流れることがわかる。

このことにより完全伝導性が示された。

また Maxwell の方程式より

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (5)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu \vec{j} \quad (6)$$

(4)、(5)式から、

$$\vec{B} = -\frac{m_e}{ne^2} \vec{\nabla} \times \vec{j} \quad (7)$$

(6)の両辺に $\vec{\nabla}$ を掛けて、

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{B}) = -\vec{\nabla}^2 \vec{B} = \mu (\vec{\nabla} \times \vec{j}) \quad (8)$$

(7)、(8)式より、

$$\vec{B} = \frac{m_e}{ne^2 \mu} (\vec{\nabla}^2 \vec{B}) = \frac{1}{\lambda_L} (\vec{\nabla}^2 \vec{B}) \quad (9) \quad \lambda_L = \sqrt{\frac{ne^2 \mu}{m_e^2}} \quad (10)$$

となり、磁場は超伝導体の中に λ_L 程度しか進入できないことが示された。これによりマイスナー効果が示された。

また超伝導発現の機構は、Bardeen, Cooper, Shrieffer らの BCS 理論によって説明されている^[8]。電子と電子の間に働くクーロン斥力に反して二つの電子が対を作り(クーパーペア)、ボソンとして振舞うことによって基底状態でボーズ・アインシュタイン凝縮を起こすことによって発現すると考えられている。電子同士に働く引力は、電子・格子相互作用によるものであると考えられている。電子同士がフォノン(格子振動)を介して運動量を交換することによって、電子間に引力が働いていると考えられる。

1.3 電荷秩序と超伝導

現在までに超伝導相と電荷秩序(電荷揺らぎ)と超伝導が隣接する系を持つ物質が発見されている。代表的な物質として、 β'' -(DODHT)₂PF₆^[9]や α -(BEDT-TTF)₂I₃^[10]などが挙げられる。 α -(BEDT-TTF)₂I₃は一軸圧下において 7 K で超伝導転移を示し、 β'' -(DODHT)₂PF₆は約 13kbar の静水圧下において 3.1 K で超伝導転移を示す。また β'' -(BEDT-TTF)₄Pt(CN)₄・H₂O では、準安定状態の電荷秩序相が存在することによって生じる電荷揺らぎによって超伝導が発現するのではないかということが山本らによって示唆されているが^[11]、電荷秩序と超伝導との関係は未だに明らかになっていない。

また近年、三角格子をもつ結晶中のダイマー内において電荷分離がおき、ダイマー間の電子同士でスピニングレットを組む Paired Electron Crystal (PEC) と呼ばれる理論が Clay らによって提唱されている^[12]。ダイマー内の電荷の自由度に起因しており、図 1.3 に示すように一見クーロン相互作用の観点から見ればクーロンエネルギーを損するパターンの電荷秩序状態をとるが、ダイ

マー間でスピンシングレットを形成することによりスピンのエネルギーを得ると考えられている。この PEC に圧力を印加することによって、電子の組が結晶内を遍歴し超伝導が引き起こされるのではないかと示唆されている。

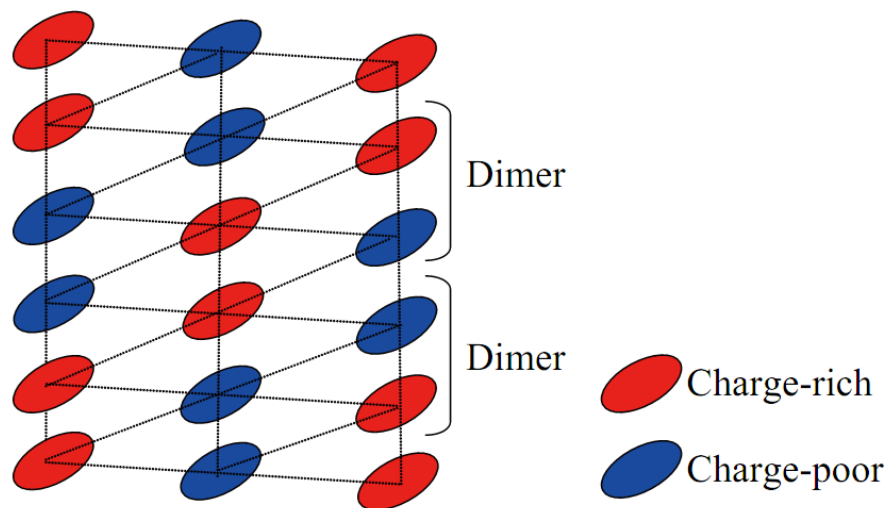


図 1.3 Paired Electron Crystal の模式図

1.4 分子性導体 β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ と本研究の目的

本研究では電荷秩序と超伝導の間にどのような関係があるのかを明らかにすることを目的としている。そこで我々は分子性導体 β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ に着目した。

β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ を構成するはドナー分子は、分子間距離を制御するために BEDT-TTF 分子に立体障害を導入した *meso*-DMBEDT-TTF 分子が用いられている^[13][図 1.4-1(a)]。また結晶外形は[図 1.4-1(b)]に示すような長板状の形状を持つ。[図 1.4-1(c)(d)]に示すような結晶構造を持ち、背中合わせに向き合っているドナー同士が二量体を形成している。また[図 1.4-1(e)]に示すように、室温において BEDT-TTF 塩と同様に二次元のバンド構造を持つことがバンド計算によって明らかになっている^[14]。

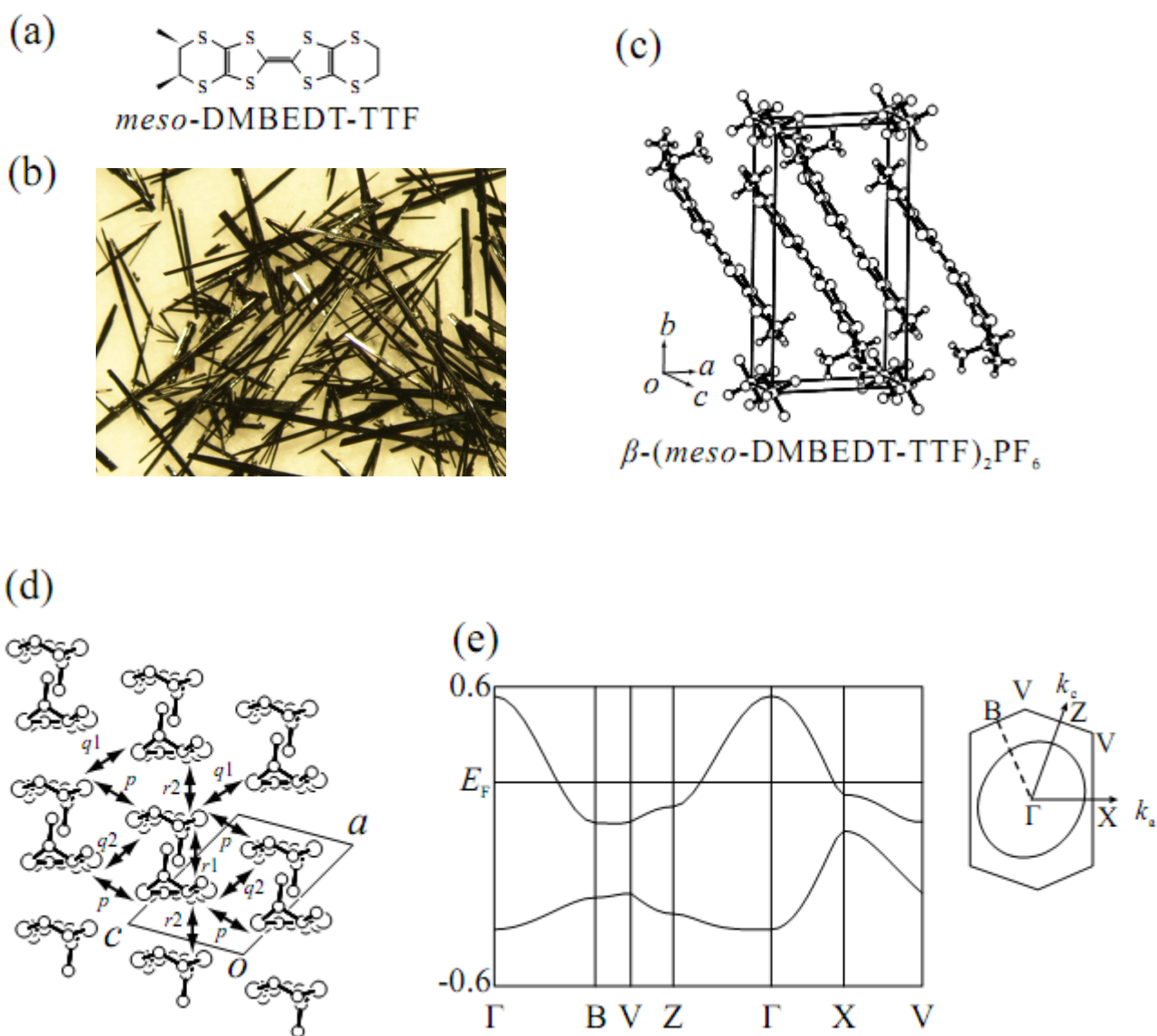


図 1.4-1 (a)*meso*-DMBEDT-TTF の分子構造、 β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の
(b)結晶の形状(c) (d)結晶構造(e)バンド構造

この物質の常圧及び加圧下での電気抵抗率の温度依存性を[図 1.4-2]に示す。室温から 75K 付近までは温度が減少するにつれて電気抵抗率も減少する金属的な挙動を示すが、75K において急激に電気抵抗率が上昇する金属-絶縁体転移が観測される。また、静水圧を印加することにより超伝導転移が観測されている^[15]。低温での X 線結晶構造解析の結果より^[16]、この物質は絶縁相中の 11K でチェッカーボード型の電荷秩序を持つことが確認されている。また金属-絶縁体転移を観測する 75K 付近以下において、チェッカーボード型の電荷秩序の急激な成長が観測されている[図 1.4-3(a)(b)]。

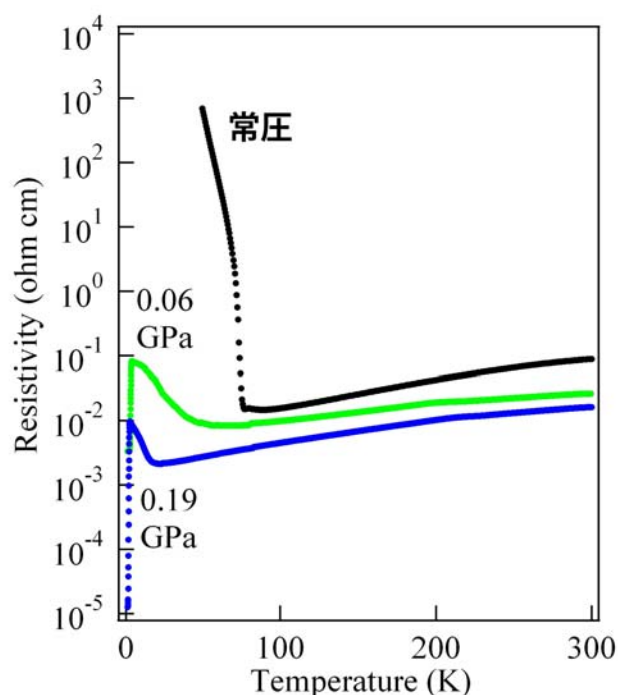


図 1.4-2 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の常圧及び加圧下での電気抵抗率の温度依存性

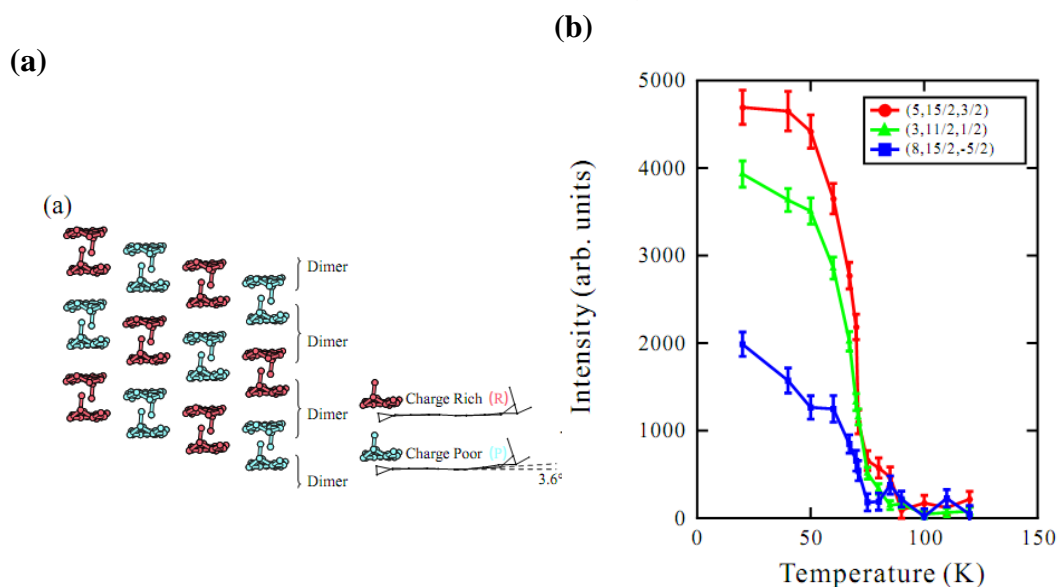


図 1.4-3 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の(a)電荷秩序パターン
(b)チェッカーボード型電荷秩序に対応する超格子強度の温度依存性

また圧力下におけるラマン分光の実験により^[17]、0.19GPa における 30K 付近での電気抵抗率の上昇は電荷秩序の成長に依るものであることがわかっている。また名古屋大学の寺崎等の常圧における反射スペクトルの実験から、高温では 0.6eV($\sim 5000\text{cm}^{-1}$)にダイマー内遷移が成長することから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 0.2eV 付近のスペクトルより成長すると報告されている[図 1.4-4]。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、表題物質は両者の中間に位置する非常に珍しい物質である。温度-圧力相図においても、超伝導と電荷秩序が隣接する系を持つことがわかっており、その基底状態および超伝導発現の機構は非常に興味深いと考えられる[図 1.4-5]。

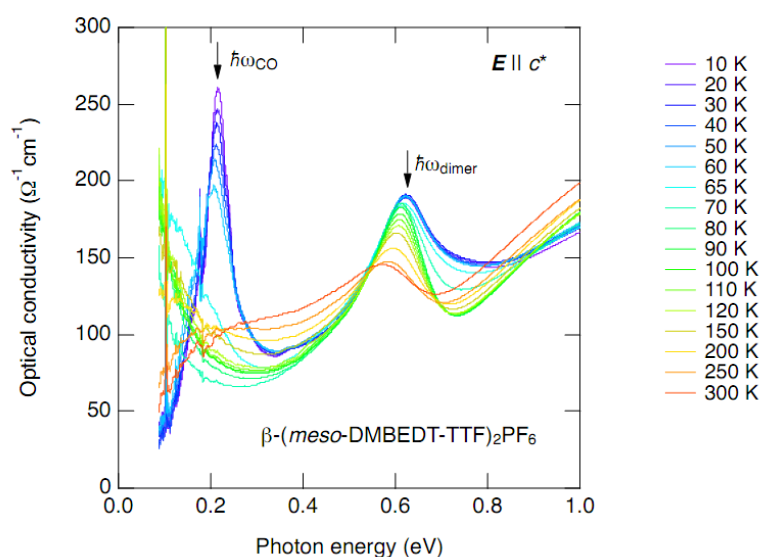


図 1.4-4 β -(meso-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の常圧での各温度における反射スペクトル測定

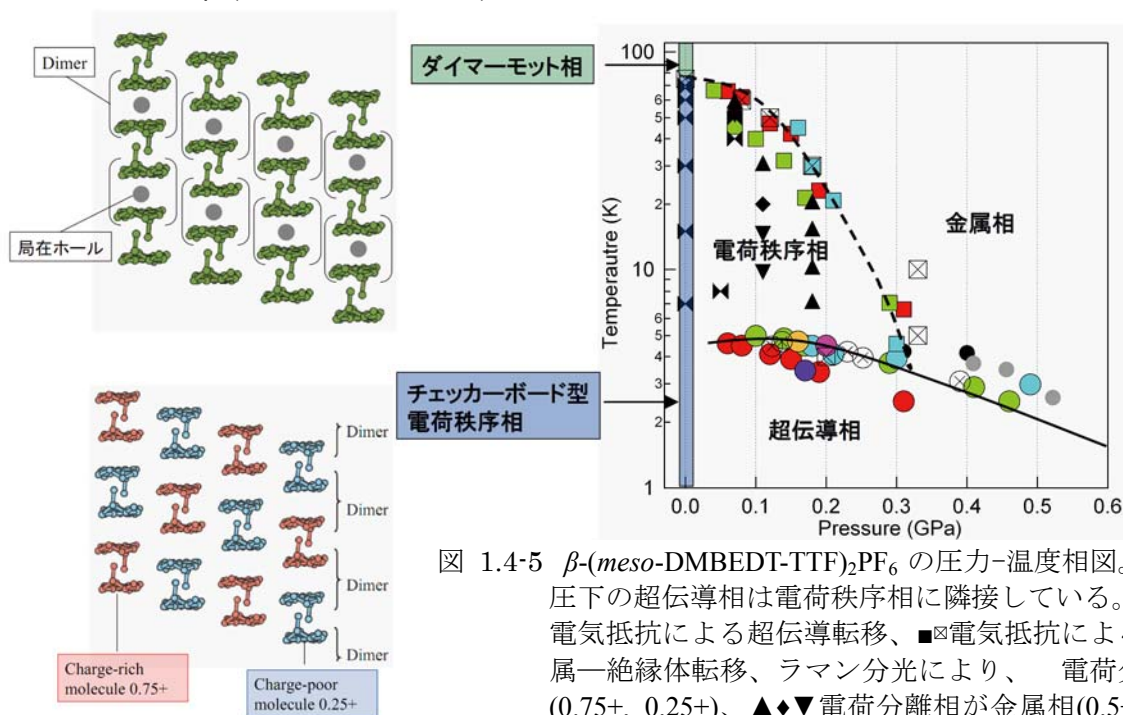


図 1.4-5 β -(meso-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の圧力-温度相図。加圧下の超伝導相は電荷秩序相に隣接している。○●電気抵抗による超伝導転移、■□電気抵抗による金属—絶縁体転移、ラマン分光により、電荷分離(0.75+, 0.25+)、▲◆▼電荷分離相が金属相(0.5+)より、少ない、同程度、多い。

本研究では、室温ではダイマーモット相であるが、温度低下と共にダイマー内の電子分極を経て、75K でその電子分極が揃い、チェッカーボード型電荷秩序相を発現し、ダイマーモット相と電荷秩序相の中間に位置する強相関系分子性導体 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆を対象とする。表題物質の常圧における基底状態を求め、チェッカーボード型電荷秩序相とその圧力誘起超伝導相の関係を明らかにするため、 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆の良質の単結晶の育成、常圧、圧力下の電気抵抗測定、静磁化率、ESR スピン磁化率測定、類似の β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂X (X = AsF₆, SbF₆, NbF₆)単結晶の育成と低温結晶構造、常圧、圧力下の電気抵抗測定を行ったので報告する。

参考文献

- [1] D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, and K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, **41**, L95(1980).
- [2] H. Akamatu, H. Inokuchi, and Y. Matsunaga, *Nature*, **173**, 168(1954).
- [3] H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, and J. Tanaka, *Chem. Lett.*, **55**(1988).
- [4] K. Kanoda et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81**, 011004(2012).
- [5] H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Nishio, K. Kajita, and W. Sasaki: *Chem. Lett.*, **15** 789 (1986).
- [6] 鹿兒島誠一: 低次元導体, 裳華房(2006).
- [7] H. Seo et al., *J. Phys.Soc.Jpn.*, **75**, 051009(2006).
- [8] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **106**, 162(1957).
J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175(1957).
- [9] H. Nishikawa, et al., *Phys. Rev.B.*, **72**, 052510(2005).
- [10] N. Tajima. et al., *J. Phys.Soc.Jpn.*, **75**, 051010(2006).
- [11] 山本 貴: 固体物理, **Vol. 44** (2009).
- [12] 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).
- [13] S. Kimura, T. Maejima, H. Suzuki, R. Chiba, H. Mori, T. Kawamoto, T. Mori, H. Moriyama, Y. Nishio, and K. Kajita: *Chem.Comm.*(2004) **2454**.
- [14] T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, and H. Inokuchi, *Chem. Lett.* 957(1984).
- [15] N. Morinaka et al., *Phys. Rev. B* **80**, 092508(2009).
- [16] S. Kimura et al., *J.Am.Chem.Soc.*, **128**, 1456(2008).
- [17] M. Tanaka, K. Yamamoto, M. Uruichi, T. Yamamoto, K. Yakushi, S. Kimura and H. Mori: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77** 024714(2008).

2.実験

2.1 結晶作成

本研究で用いる物質 β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ X (X = PF $_6$, AsF $_6$, SbF $_6$, NbF $_6$)は定電流電解法によって得ることが出来る。200 ml の H 型セルの陽極側にドナー分子である *meso*-DMBEDT-TTF 分子を 5mg 加え、両側に支持電解質である TBA \cdot X (X = PF $_6$, AsF $_6$, SbF $_6$, NbF $_6$)を 15mg ずつ加える。ここでアルゴンなどの不活性ガス中で、溶媒である不活性ガスでバブリングしたクロロベンゼン 10ml を加えて溶かし、電極の先端がちょうどガラスフィルターを中心と同じ高さになるように Pt 電極を挿入した。ドナーが陽極になるように定電流電源で 0.5 μ A の電流を流し、一週間程度で電極に黒い長板状の結晶が成長してきたところでサンプルをエタノールで洗浄して回収した。この方法で電解を行ったところ、今までは PF $_6$ 塩において、写真 2.1(a)に示すような β 型サンプル(1)と、写真 2.1(b)に示すような多形(2)が混在したものが得られていたのに対し、ほぼ(1)のサンプルを完全に分離して得ることに成功した。

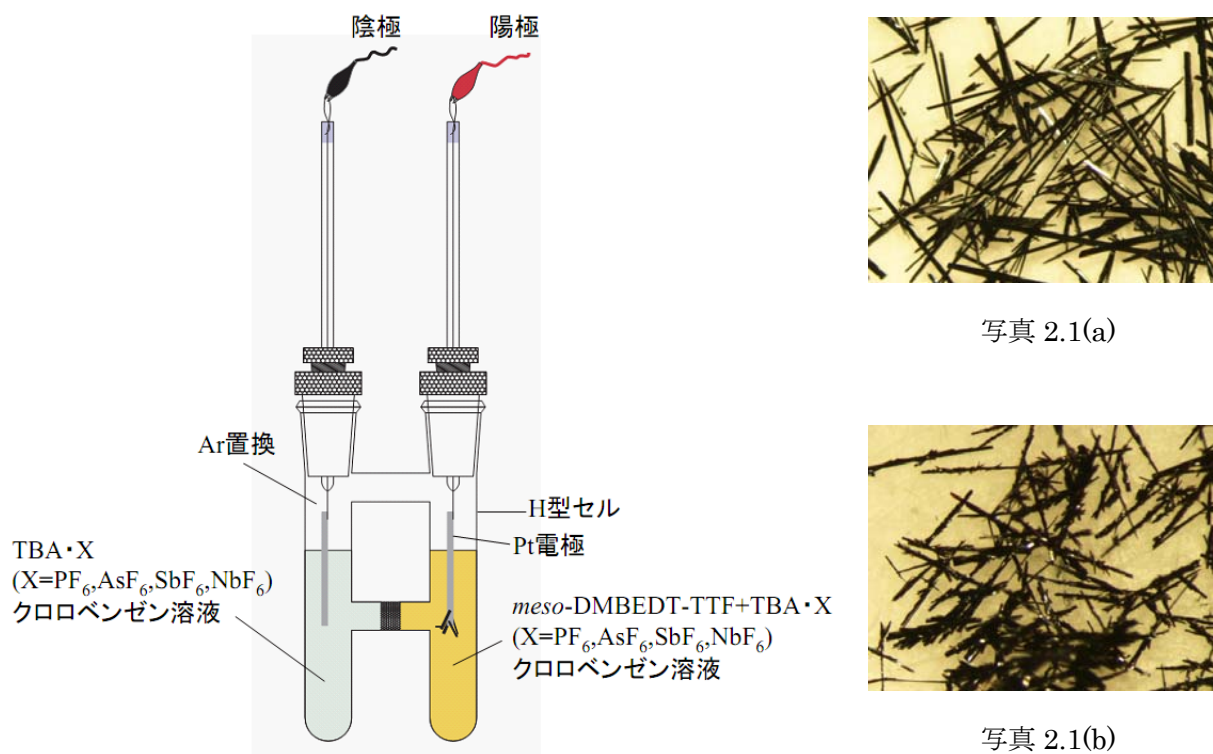


図 2.1 定電流電解法による β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の結晶成長の模式図

2.2 単結晶 X 線結晶構造解析

結晶データは分子科学研究所の Rigaku CMF007 Mercury CCD (Mo-K α , $\lambda=0.71069\text{\AA}$)を用い収集を行った。温度変化は Rigaku ヘリウムガスフロー型低温装置を利用し、290K と低温 30K で測定を行った。結晶構造は Crystal Structure ver.3.8 を用い直説法を用いて解き、最小二乗法で最適化した。水素原子以外は異方的温度因子を用いた。

2.3 常圧及び圧力下における電子輸送測定

本研究では物質内での超伝導や電荷秩序状態をはじめ低温で実現する特異な電子状態の起源を明らかにすることを目的としている。そこで、巨視的に見たときの電子状態を反映した電気抵抗率を測定することは電子状態を決定する上で非常に重要であると考えられる。本研究では超伝導体を扱うため、接触抵抗を無視することが出来る四端子法を採用して輸送測定を行った。

常圧及び圧力下での電気抵抗率測定は Quantum Design 社製 PPMS (Physical Property Measurement System) を用いて測定を行った。この装置では He ガスにより、300K から 2K までの温度範囲での測定が可能であり、0T から最大 9T までの磁場下での輸送測定を行うことが出来る。これらの装置は東京大学物性研究所吉澤研究室及び電磁気測定室の装置を使用した。

また圧力下での輸送測定に関しては、東京大学物性研究所上床研が開発した圧力セルを用いて測定を行った。

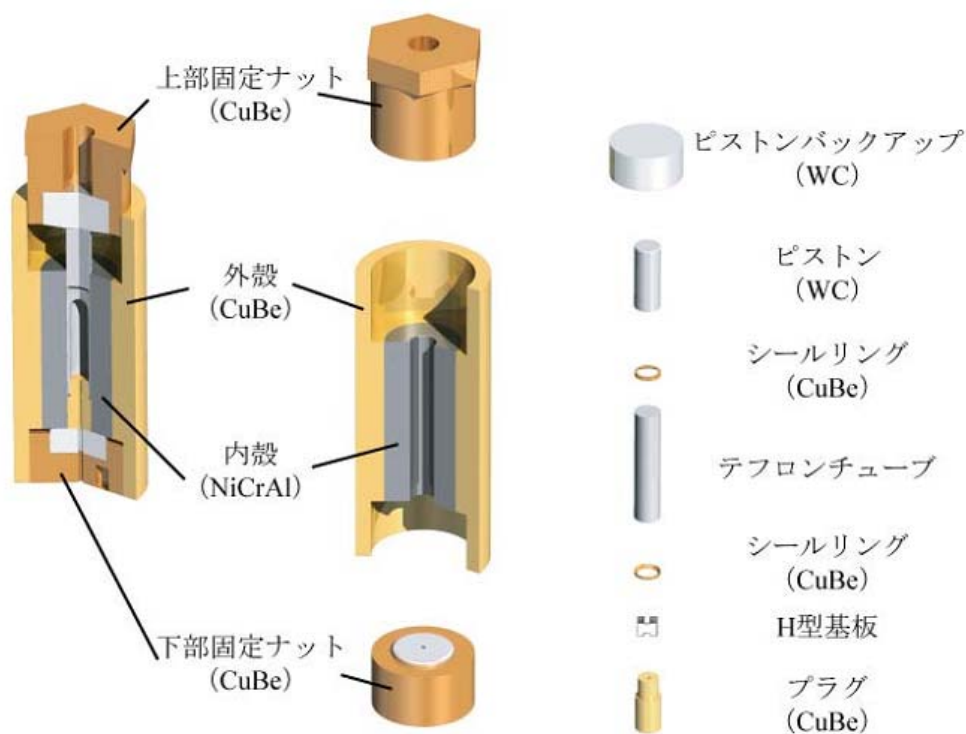


図 2-2 圧力セルの模式図

図 2-2 に示すように、CuBe と NiCrAl の二重構造を取ることで高圧 2.7GPa までを印加することができる^[1]。また圧力セル下部には PPMS 測定用アダプターを取り付けることが可能となっている。圧力媒体には Daphne7373 を用いて測定を行った。

2.4 静磁化率及びスピン磁化率測定

静磁化率及びスピン磁化率の測定には東京大学物性研究所田島研究室の、Quantum Design 社製 MPMS (Magnetic Property Measurement System)及び BRUKER 社製 ESR (Electron Spin Resonance)を用いて測定を行った。

MPMS は SQUID 素子を用いて静磁化率を測定する装置である。本研究では 1T 下の磁場下において He 吹き付けにより 2K から 300K までの温度範囲での磁化率の測定を行った。

ESR は電子スピンを磁場中でゼーマン分裂させ、そのエネルギー差に相当する 9GHz (X-バンド) のマイクロ波を吸収する磁気共鳴法で物質中の不対電子を観測しスピン磁化率を測定する手法である。本研究では液体 He を用いて 10K から 290K の温度範囲での測定を行った。MPMS とは異なり、良質な単結晶 1 つで測定を行えるという長所がある。

参考文献

- [1] K. Yokogawa, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, No. 6A, 3636-3639(2007).
- [2]新関彰一 東京大学新物質系専攻修士論文(2009).
- [3]森中直紀 東邦大学物理学専攻修士論文(2008).
- [4]丸善株式会社 実験化学講座 7.
- [5]小林俊一 低温技術 東京大学出版.

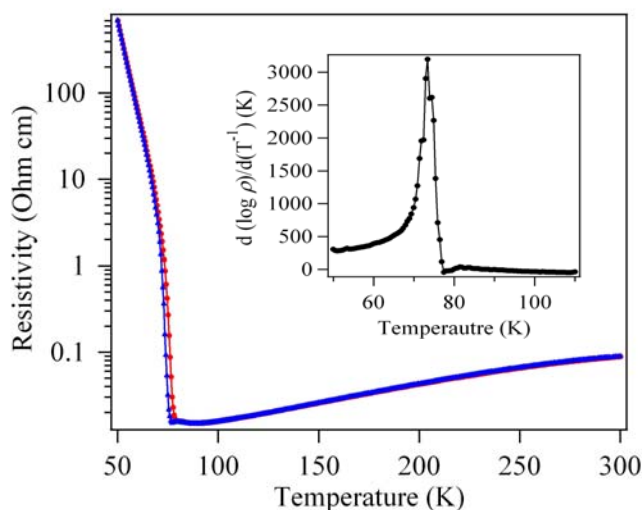
3.結果及び考察

3.1 分子性導体 β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の低温結晶構造と物性

3.1(a)常圧及び圧力下での電気抵抗率測定

本研究において、2.1 節で述べたような方法で結晶作製を行った。ここで得られたサンプルが過去に得られたサンプルと同様の物質であるのかどうか、また顕微鏡で確認できたとおり良質なサンプルであるのかを確かめるために常圧及び圧力下での電気抵抗率の測定を行った。

(i)



(ii)

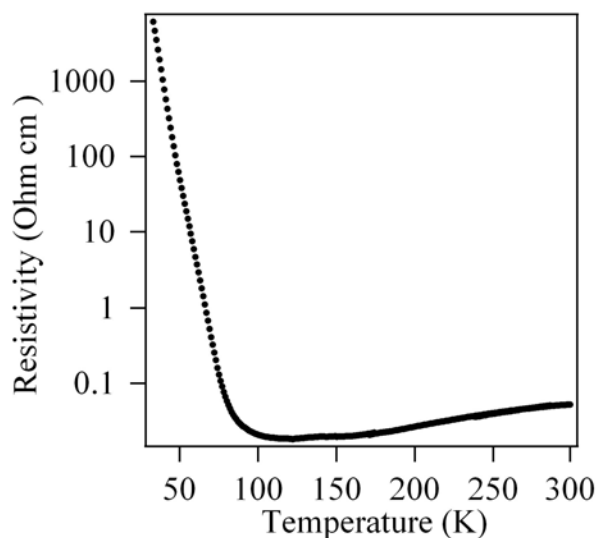


図 3.1(a)-1 β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の常圧での電気抵抗率の温度依存性

(i)今回作成したサンプル(inset: 活性化エネルギーの傾きの温度依存性)

(ii)過去のサンプル

[図 3-1(a)-(i)]に示すのが今回の測定の結果である。青の線で描かれているのが Cooling、赤の線で描かれているのが Heating である。冷却速度は 0.5K/min で測定を行った。

76K 付近までは温度が低下するにつれて電気抵抗率も減少していく金属的な挙動を示したが、75K 付近において急激に電気抵抗率が上昇する金属-絶縁体転移を観測した。これは過去に報告されている結果と同様である。また[図 3-1(a)-(i)]の inset のグラフから、73.4 K に変曲点を持つことがわかる。この金属-絶縁体転移はチェッカーボード型の電荷秩序の成長によるものであると考えられる。また今回の結果では、[図 3-1(a)-(ii)]に示すような過去に報告されている 100 K 付近が抵抗極小のサンプルよりも転移が急激であり、より良質なサンプルを得ることが出来たのではないかと考えられる。

次に、新たに作ったサンプルの圧力下での電気抵抗率の測定を行った。

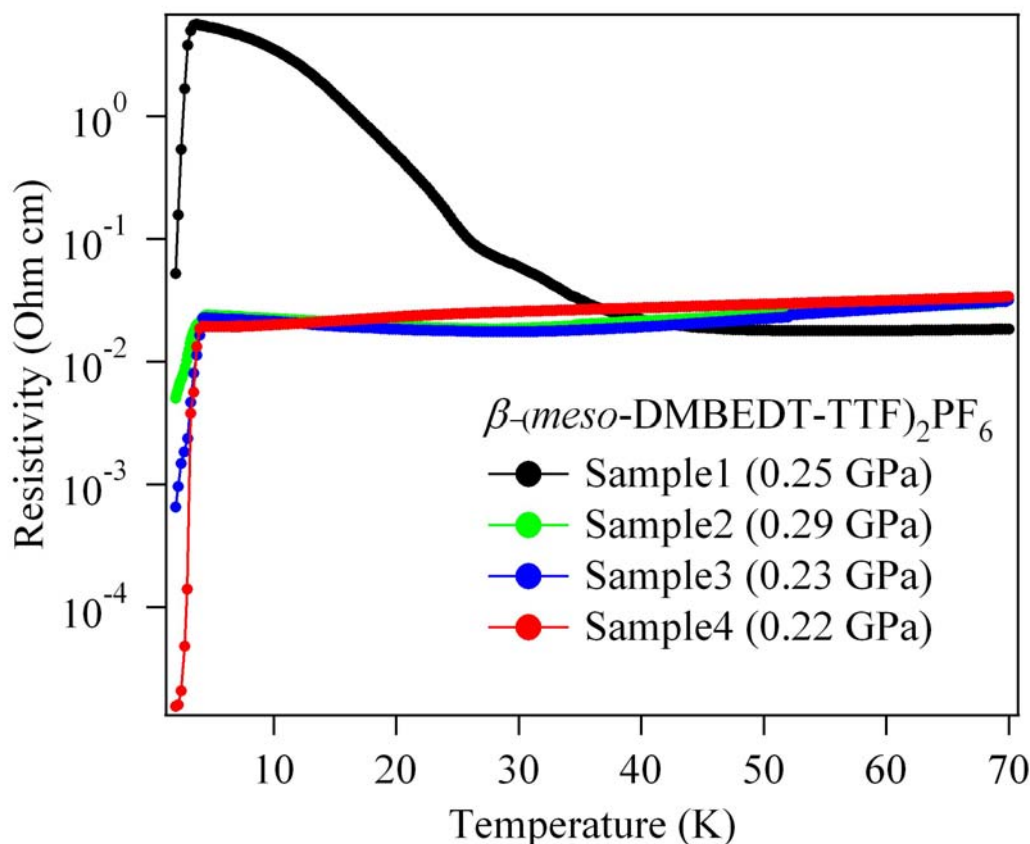


図 3.1(a)-2 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆の常圧での電気抵抗率の温度依存性

サンプル依存性を見るために、四つの異なるサンプルについて測定を行ったところ[図 3-1(a)-2]に示すような結果が得られた。印加圧力のばらつきと共に、超伝導転移温度 T_C にも 3.1 K から 4.2 K と多少のばらつきは見られるものの、全てのサンプルについて超伝導転移を観測することが出来た。特に Sample1 では、過去の報告と同様に 30K 付近から電荷秩序の成長に伴うと考えられる電気抵抗率の上昇が観測され、その後超伝導転移が観測された。

これらの結果から今回得られたサンプルと過去のものとを比較すると、今回得られたサンプルの方が常圧での金属－絶縁体転移も非常に鋭く見られた。また超伝導転移が観測されるサンプルの割合も過去のサンプルでは十個のサンプル中、二個程度しか超伝導転移が観測されなかったのに対して、今回作成したサンプルでは六個のサンプル中、四個のサンプルで超伝導転移が観測され、超伝導転移するサンプルの割合が大きくなった。このことから今回得られたサンプルの質は以前のものと同等であるかそれよりも良質なサンプルが得られたと考えられる。ここで得られた良質なサンプルを用いて、本研究では磁化率及びスピン磁化率の測定、放射光を用いた X 線結晶構造解析を行ったので報告する。

3.1(b)常圧下における磁化率測定

まず始めに、MPMS を用いて、SQUID 素子を利用した静磁化率の測定を行った。温度範囲は 300K から 2K、磁場は 1T で測定を行った。得られた結果に内殻の電子を含む対を作る電子すべての持つ反磁性補正として 5.06×10^{-4} (emu/mol)を加えることにより[図 3-1(b)-1]に示すような磁化率の温度依存性を得ることが出来た。300 K で 5.26×10^{-4} emu mol⁻¹であるが 80 K で 4.52×10^{-4} emu mol⁻¹と単調に減少し、75K 付近において磁化率の急激な減少が観測された。この温度は[図 3-1(b)-1]に示すように、常圧での電気抵抗率において金属-絶縁体転移が観測された温度と一致している。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、70 K ~80 K 付近から急減することが観測されている。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。

Curie-Weiss の法則に従い、Curie 定数を $C=0.00304$ 、Weiss 温度を $\theta=-1.406$ K として差し引いたものを[(i)-2(i)]に、ESR の測定結果の詳細を[図 3-1(b)-2(ii)]に示す。

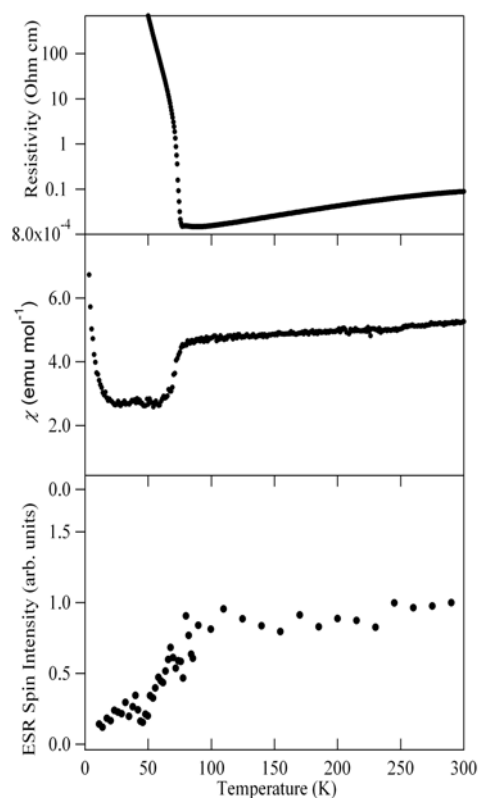


図 3.1(b)-1 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の常圧下での電気抵抗率と静磁化率及びスピン磁化率の温度依存性

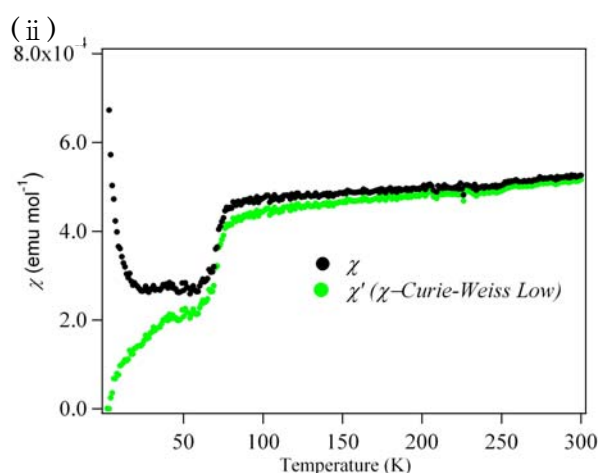
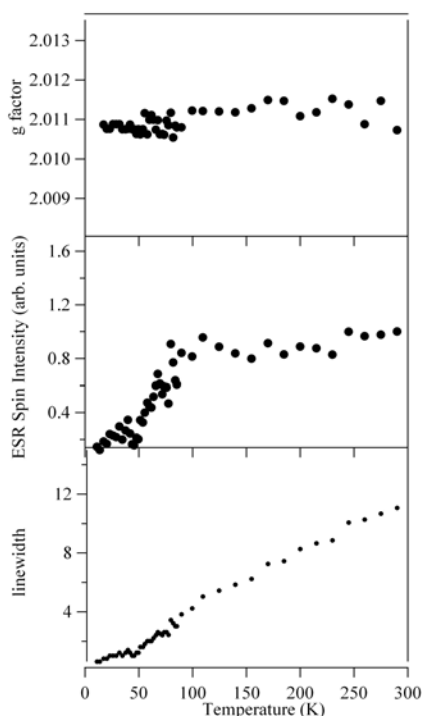


図 3.1(b)-2 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の (i) ESR でのスピン磁化率測定 (ii) 常圧下での静磁化率測定

3.1(c)放射光を用いた低温 X 線結晶構造解析

先行研究において新関らによって放射光を用いた X 線結晶構造解析が行われたが、その際に何個かのサンプルで低温においてチェッカーボード型の電荷秩序ではなく、ストライプ型の電荷秩序が観測されている^[1]。この結果より、放射光の影響を受け電子が励起されるなどして、電荷秩序のパターンに変化が起きたのではないかと示唆される。再現性、サンプル依存性を確認するため、今回作製した良質なサンプルを用いて放射光を用いた低温での X 線結晶構造解析を行った。

測定は高エネルギー加速器研究所の Photon Factory で行った。He 吹き付けによって 30K において測定を行った。

[図 3-1(c)-1]に測定結果を示す。それぞれ Metal (室温構造)、チェッカーボード型電荷秩序、ダイアゴナル型(ストライプ型)電荷秩序が実現した際にと考えられる結晶構造で同じ写真を Predict したものである。写真からわかるように、ダイアゴナル型の電荷秩序パターンが一番良く超格子が Predict されている事がわかる。このサンプルを用いてダイアゴナル型で結晶構造解析を試みたが、結晶性があまり良くなかったため、結晶構造を解くことが出来なかった。

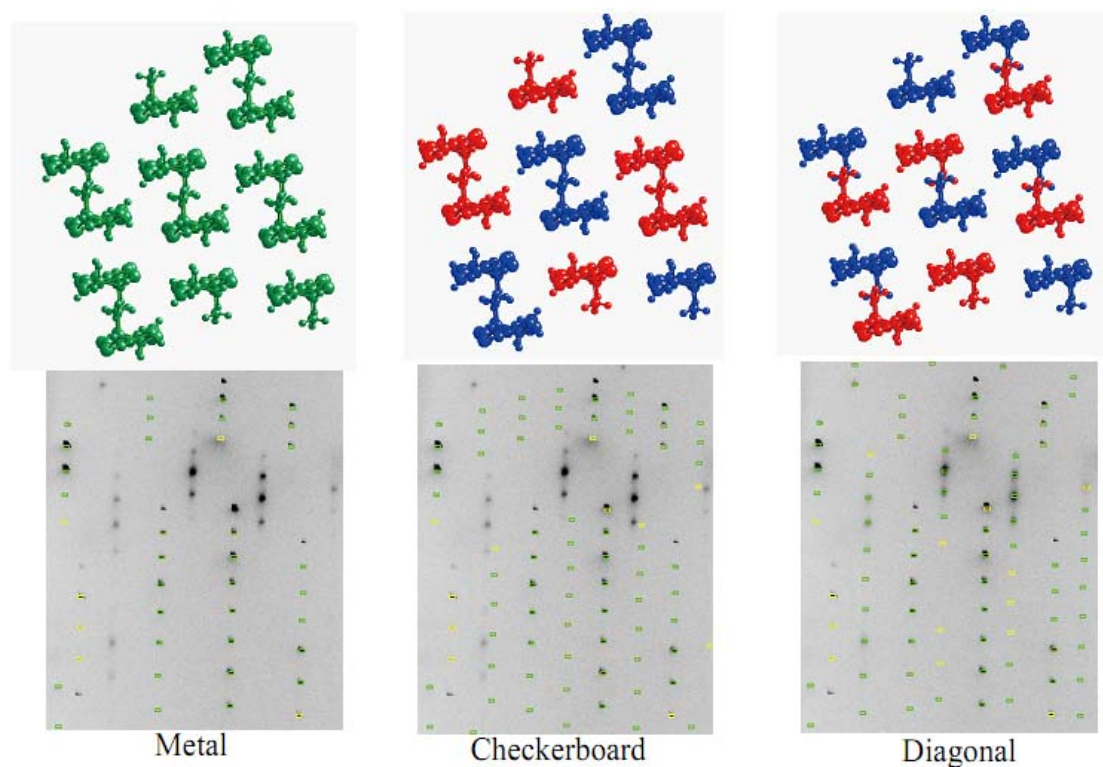


図 3.1(c)-1 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆の放射光を用いた X 線結晶構造解析の結果。黒点が観測されたブラッグ反射で黄・緑がそれぞれの電荷秩序パターンから計算された反射。

また結晶構造解析を行う際、露光時間を 7 分に設定し、50 枚の写真の撮影を行ったのだが、40 枚目以降の写真において、超格子の強度が弱くなっていることがわかった。放射光によって電子が励起され電荷秩序状態が融解していることが考えられる。また同じサンプルを分子科学研究所において再度低温に冷やして X 線結晶構造解析を行ったところ、30K における低温においても超

格子が観測されず、室温と同じ格子定数が観測された。このことから一度放射光によって電子が励起され電荷秩序状態が融解すると、その状態が持続されることが示唆される結果が得られた。これらの結果の再現性を見るために、違うサンプルで同じ測定を再度行った。

Photo number .11

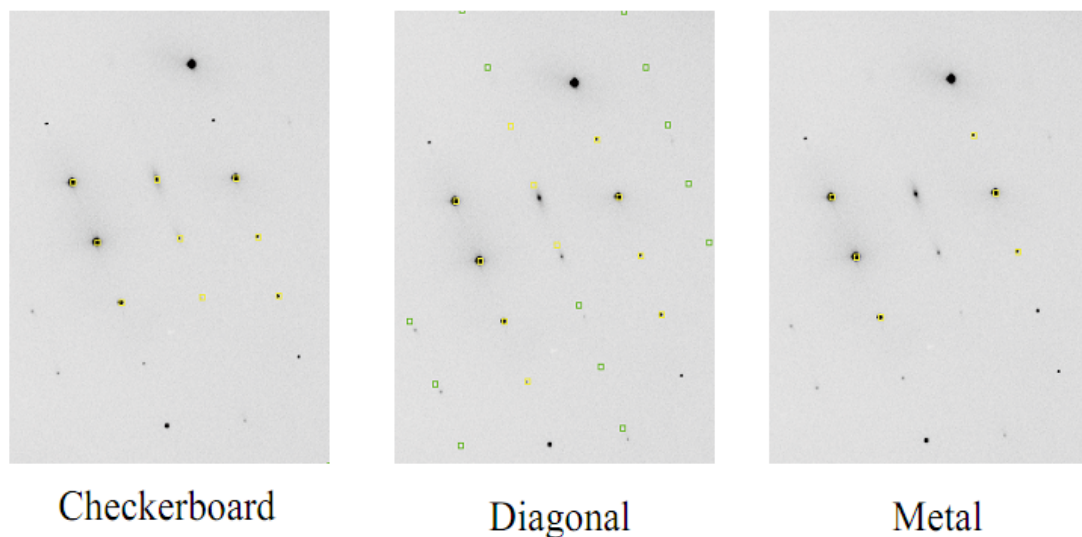
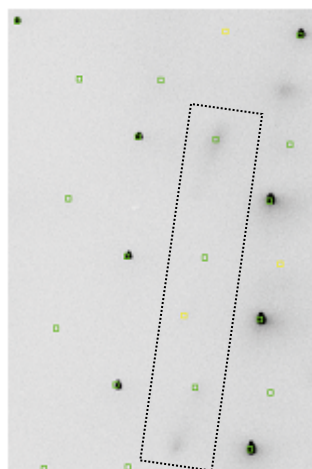


図 3.1(c)-2 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の放射光を用いた X 線結晶構造解析の結果(11 枚目)。黒点が観測されたブラッグ反射で黄・緑がそれぞれの電荷秩序パターンから計算された反射。

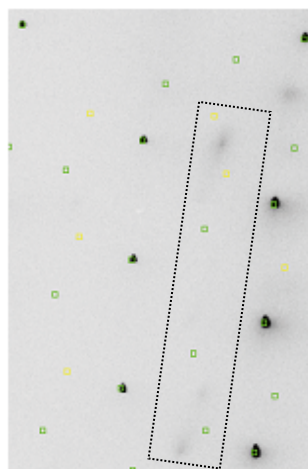
図 3-1(c)-2 からわかるように、このサンプルではチェッカーボード型の電荷秩序パターンが観測された。このことから放射光による電荷秩序パターンの変化にはサンプル依存性があることがわかった。

また[図 3-1(c)-3]に示すように、42 枚目以降から、点線で囲まれた部分を見てわかるように超格子の強度が弱くなっていることがわかる。50 枚目の写真では超格子はほとんど観測されていない。これらの結果より、放射光によって電子が励起され、電荷秩序が融解していることがわかる。

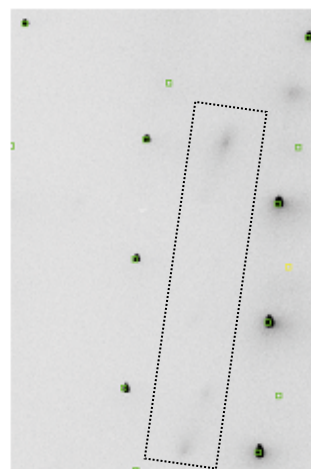
Photo number .42



Checkerboard

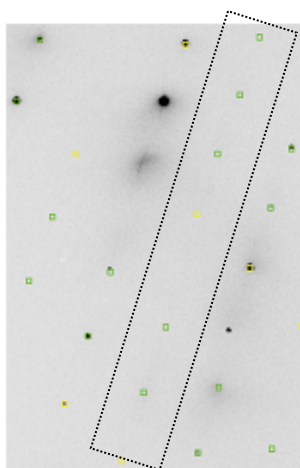


Diagonal

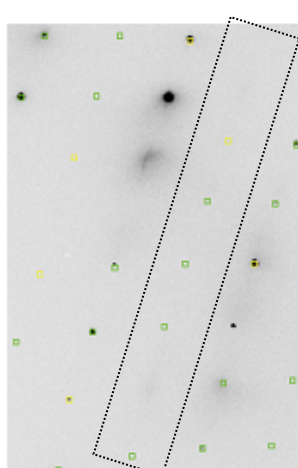


Metal

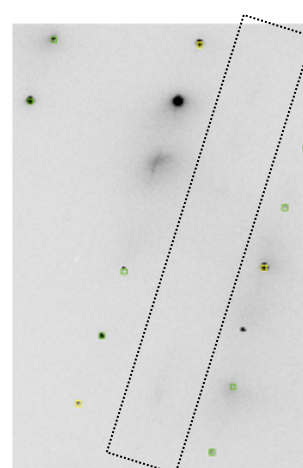
Photo number .50



Checkerboard



Diagonal



Metal

図 3.1(c)-3 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の放射光を用いた
X 線結晶構造解析の結果(42 枚目、50 枚目)
囲んだ領域を見ると超格子が消えているのがわかる。

次に、同じサンプルで一度室温に温度を上昇させた後、もう一度低温にした際に電荷秩序状態に変化があるのかどうかを見るために、分子科学研究所において低温における X 線結晶構造解析を行った。その結果、30K の低温においてチェッカーボード型の電荷秩序に起因する超格子が観測された。このことから、二つのサンプルに関して異なる結果が得られており、今後更に測定を行うことによって再現性を取る必要があると考えられる。また放射光によって超格子が消えている状態での電気抵抗の測定などを行い、本当に電荷秩序が融解し室温と同じ電子状態を実現しているのかを今後確認する必要がある。

3.2 分子性導体 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂X (X= AsF₆, SbF₆, NbF₆)の

低温結晶構造と物性

本研究では電荷秩序と超伝導との相関を調べることを目的としている。電荷秩序状態は強相関電子系において分子間クーロン相互作用と電子の運動エネルギーとの大小関係によって実現することは前節で述べた。分子性導体ではアニオンなどの分子の大きさを変えることによってこのような強相関パラメーターを制御、または変化させることが出来ると考えられる。そこで我々研究グループでは、標題物質 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ について、アニオンの PF₆ をそれぞれ AsF₆、SbF₆、NbF₆ に代えることによって、結晶構造や電荷秩序状態などの電子状態に何か変化はあるのか、またそのときに超伝導は発現するのかということに興味を持った。電荷秩序パターンの変化や超伝導の有無などを調べるため、それぞれの物質について(a)低温での X 線結晶構造解析(b)圧力下における輸送測定を行ったので、報告する。

3.2(a)低温での X 線結晶構造解析

β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂ X (X= PF₆, AsF₆, SbF₆, NbF₆)の低温での X 線結晶構造解析を行った。結果を表 3.2-1 に示す。

表 3.2-1 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂ X (X= PF₆, AsF₆, SbF₆, NbF₆)の 30K における結晶学的データ

X	PF ₆	AsF ₆	SbF ₆	NbF ₆
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
a / Å	8.995(8)	9.035(14)	6.6256(10)	6.619(19)
b / Å	13.088(4)	13.073(2)	9.0933(14)	9.055(3)
c / Å	16.656(4)	16.704(3)	15.652(4)	15.714(7)
α / °	106.64(1)	106.185(3)	89.993(12)	89.73(3)
β / °	97.72(9)	98.019(2)	88.192(12)	88.07(3)
γ / °	108.86(4)	108.917(3)	68.774(8)	68.889(2)
V / Å ³	1721.41(7)	1734.1(5)	878.5(3)	877.8(6)
R [I > 2 σ (I)]	0.0467	0.0372	0.1096	***
Rw [I > 2 σ (I)]	0.0446	0.0558	0.2503	***
Good of Fit	1.004	1.005	1.237	***

β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂AsF₆ の低温における構造は、PF₆ 塩と同様にチェッカーボード型の電荷秩序パターンで構造が解けた。[図 3.2(a)]に示すように PF₆ 塩と同様の電荷秩序パターンを持ち、BEDT-TTF 分子の C-C 結合の長さから電荷を見積もったところ^[2]、電荷はそれぞれ+0.66 価と+0.33 価に電荷分離していることがわかった。

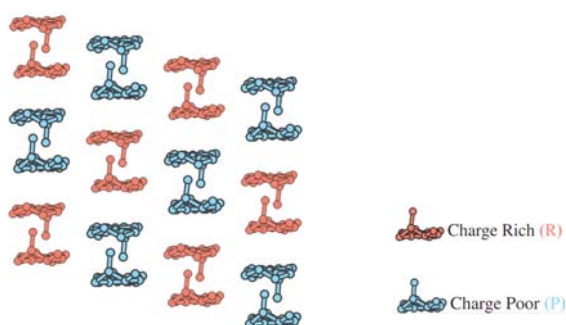


図 3.2(a)-1 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂AsF₆ の電荷秩序パターン

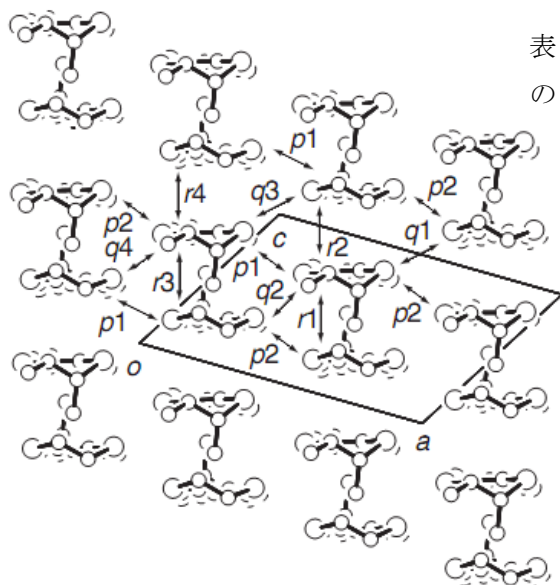


表 3.2-2 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂X (X= PF₆, AsF₆)
の 30K における重なり積分の値

Direction	Overlap integrals ($\times 10^{-3}$)	
	PF ₆	AsF ₆
r1	12.6	12.9
r2	25.3	25.1
r3	18.2	18.7
r4	25.3	25.1
p1	-4.4	-4.3
p2	-6.1	-6.1
q1	3.7	3.7
q2	10.7	10.6
q3	4.2	4.3
q4	10.7	10.6

図 3.2(a)-2 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂X (X=PF₆, AsF₆)の 30K における構造

また両者の重なり積分の値は表 3.3-2 に示すような値となった。この重なり積分の値から、r1/r2 の大きさを見積もることにより、ダイマー性の強さを相対的に評価することが出来る。その結果、PF₆ 塩では $r1/r2 = 1.643$ 、AsF₆ 塩では $r1/r2 = 1.5886$ となり、PF₆ 塩の方がダイマー性が強いことがわかった。この結果から、AsF₆ 塩ではアニオンが大きくなることにより分子の自由度が増し、ダイマー性が弱まることによって PF₆ 塩に比べて電荷秩序が緩んでいると考えられる。

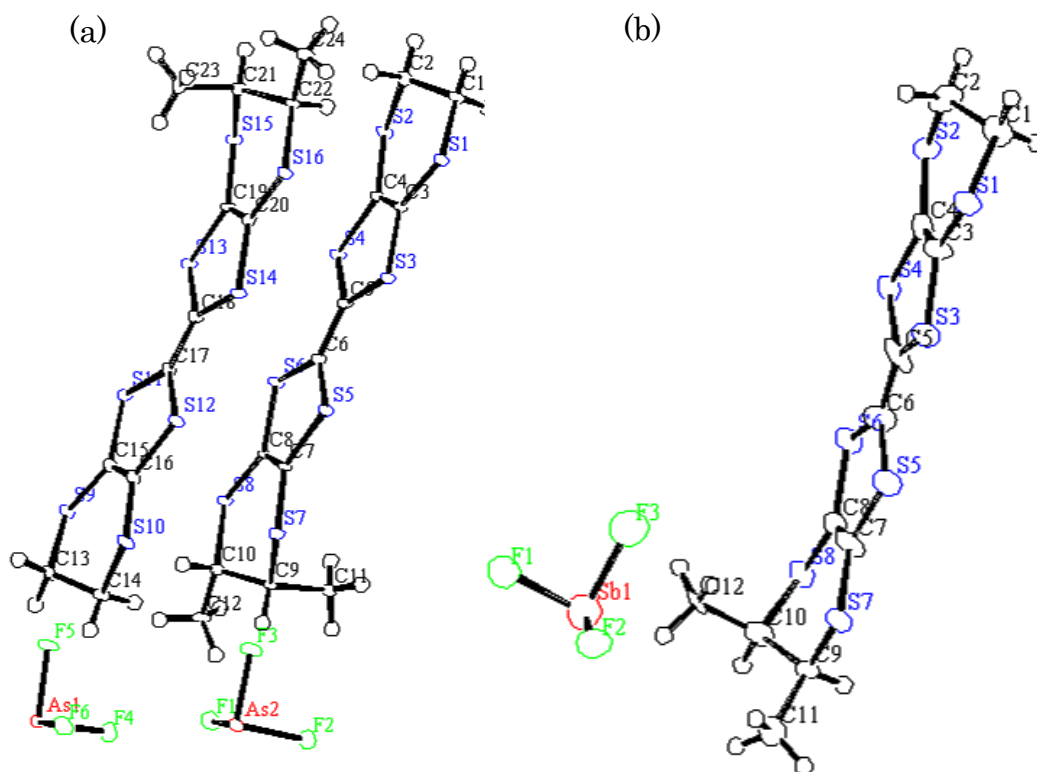


図 3.2(a)-3 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂X [X=(a)AsF₆, (b)SbF₆]の 30K における温度因子

また、 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂X (X= SbF₆, NbF₆)では低温において構造に変化は見られず、超格子も観測されなかった。 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂NbF₆ では室温、低温共に構造を解くことが出来なかった。両者共にほとんど変わらない格子定数を持つことがわかった。図 3.2(c)に温度因子を模式的に表した図を示す。図からわかるように、SbF₆ 塩の方が AsF₆ 塩に比べて温度因子が大きくなっていることがわかる。このことから、SbF₆ 塩ではアニオンが大きくなることによって分子の自由度が増し、電荷秩序が一様に成長しなくなったため超格子が観測されなかったのだと考えられる。また室温におけるこれらの物質の結晶構造及びバンド構造は過去に報告されているが^[3]、大きな違いは見られなかった。

[表 3.2-1]からわかるように、低温構造において PF₆ 塩と AsF₆ 塩を比較するとアニオンの大きさを反映して体積は AsF₆ 塩の方が若干大きくなっているが、同構造で大きな違いは見られなかった。しかし SbF₆ 塩、NbF₆ 塩では金属-絶縁体転移温度以下 30K においても超格子が観測されず、室温と変わらない構造及び格子定数が観測された。これらの低温での結晶構造がどのように物性に寄与しているのかを調べるために、次にそれぞれの物質について常圧及び圧力下での電気抵抗率の測定を行ったので報告する。

3.2(b)常圧及び圧力下での輸送測定

次に、 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂X (X = AsF₆, SbF₆, NbF₆)について、常圧及び圧力下での輸送測定を行ったので報告する。

[β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂AsF₆ の輸送特性]

[図 3.2(b)-1]に示すのは、 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂AsF₆ の圧力下における電気抵抗率の温度依存性である。

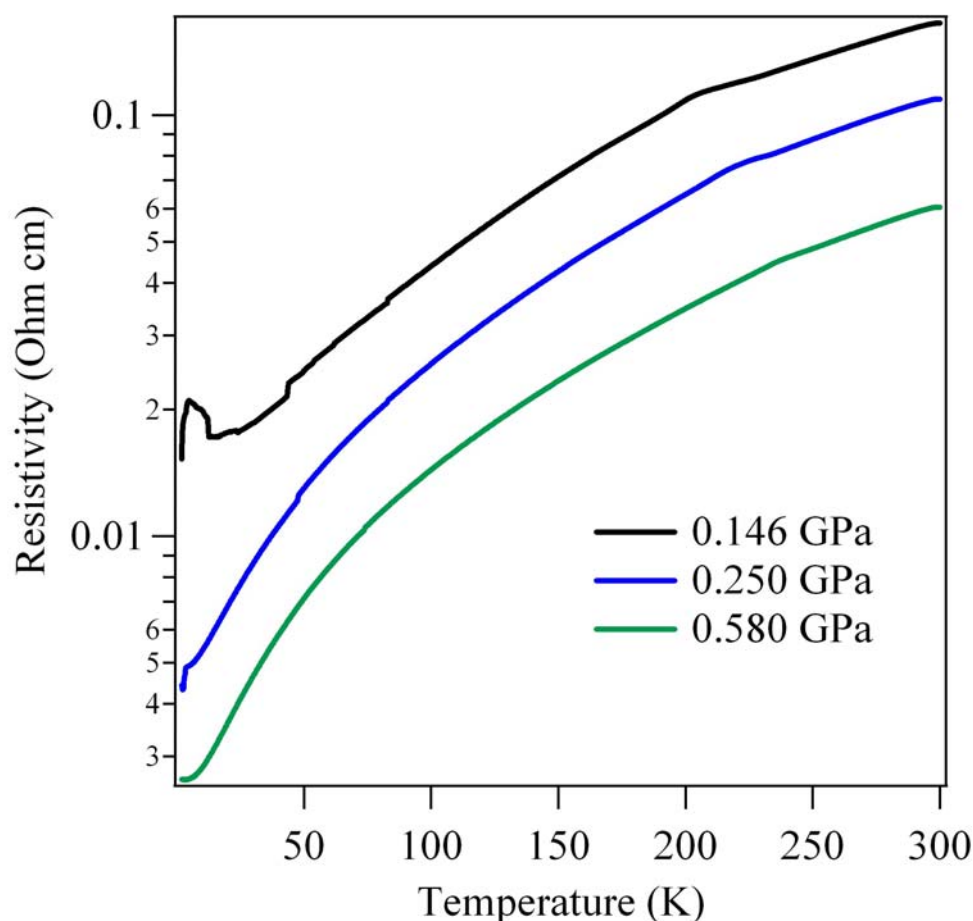


図 3.2(b)-1 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂AsF₆ の圧力下での電気抵抗率の温度依存性

0.146 GPa の圧力下において、 $T_c = 4.2$ K で超伝導転移が観測された。また、0.250 GPa の圧力下においても $T_c = 3.5$ K で超伝導転移が観測された。ここで、0.146 GPa の圧力下での測定結果に注目したいと思う。Fig3-2(b)-2 は、0.146 GPa の圧力下での 50 K 以下の電気抵抗率の温度依存性の Cooling と Heating を、重ねてプロットしたものである。25 K 付近においてヒステリシスを伴う、金属-絶縁体転移が観測されている。その後 17 K 付近で、絶縁体から金属へとクロスオーバーし、4.2 K で超伝導転移が観測されている。

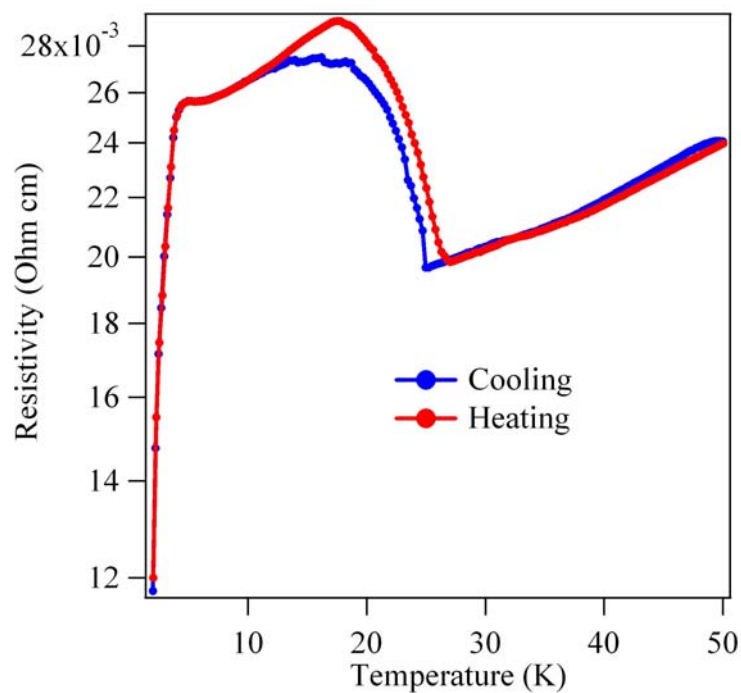


図 3.2(b)-2 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂AsF₆ の 0.146GPa 下での
電気抵抗率の温度依存性(50K 以下)

[図 3.2(b)-3]に 0.146 GPa と 0.250 GPa の圧力下におけるそれぞれ磁場一定の温度掃引の測定を示す。

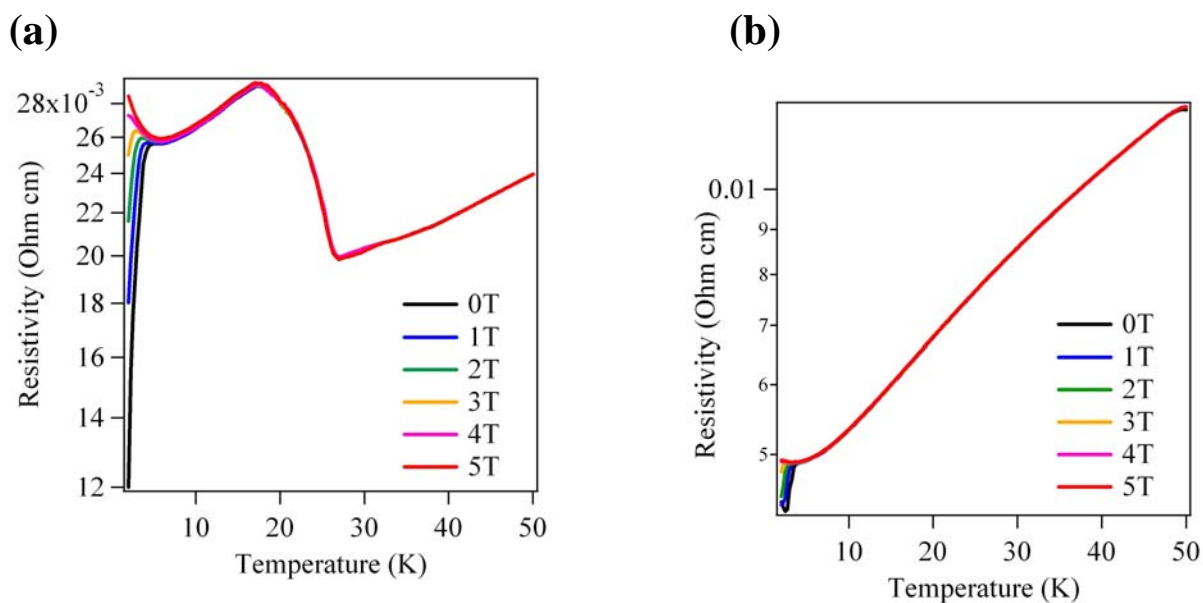


図 3.2(b)-3 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂AsF₆ の圧力下での
磁場一定温度掃引 (50K 以下)[(a)0.146 GPa (b)0.250 GPa]

[図 3-2(b)-3]に示すように 4 T の磁場によって、超伝導が完全に壊されていることがわかる。また、0.146 GPa の圧力下において電荷秩序が成長していると考えられる 15 K 以下においても、磁場に依る抵抗の上昇が観測されている。この磁気抵抗の詳細を調べるため、次に 0.146 GPa の圧力下における磁場一定温度掃引の測定を行ったので報告する。

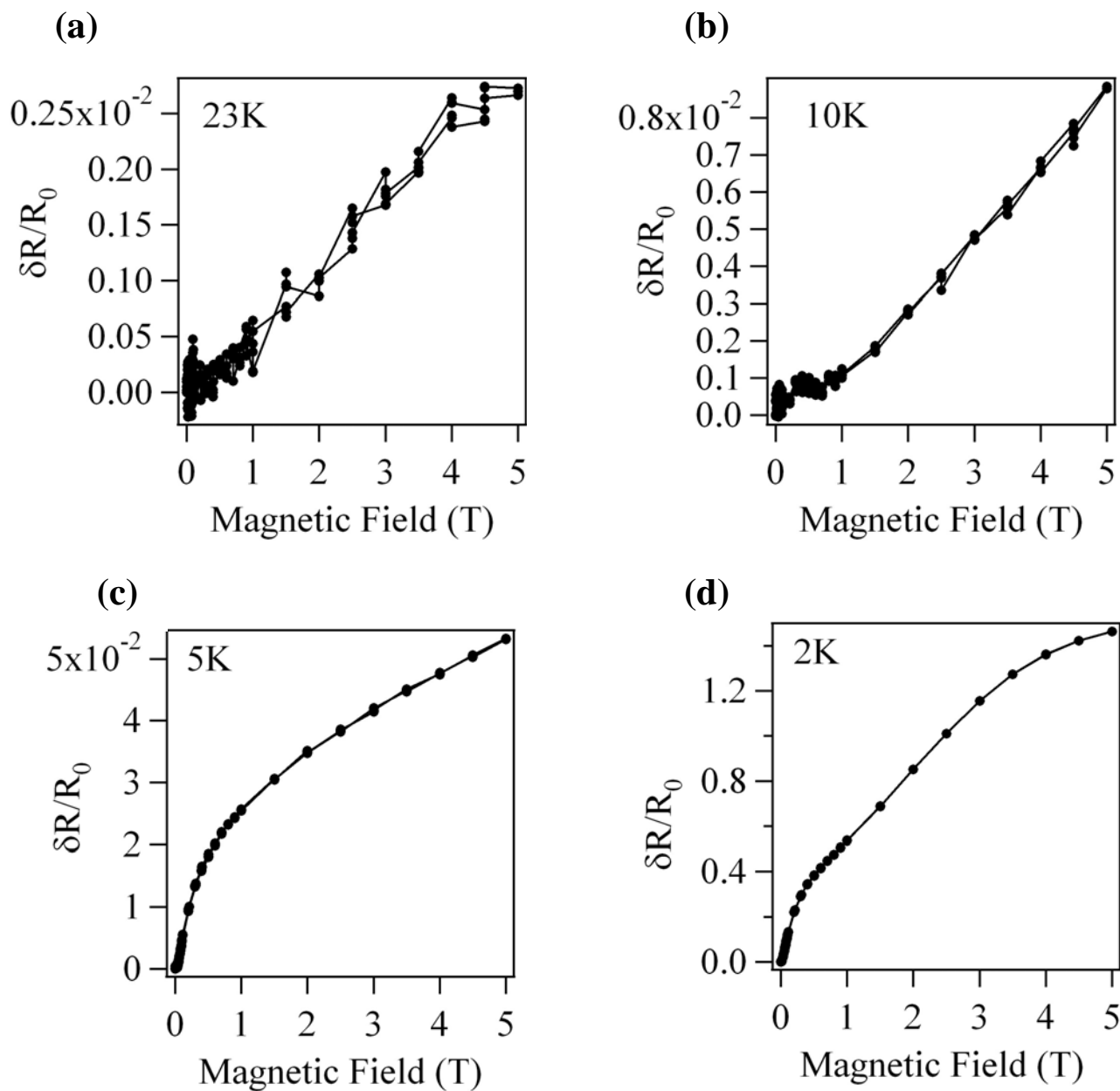


図 3.2(b)-4 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂AsF₆ の温度一定磁場掃引[(a)23 K (b) 10 K (c) 5 K (d) 2 K]

[図 3-2(b)-4]に示すように、電荷秩序が成長すると考えられる 25K 付近から正の磁気抵抗が観測された。正の磁気抵抗は電荷秩序系の θ 型の BEDT-TTF 塩においても観測されており、パウリの排他律による効果が示唆されている^[3]。[図 3-2(b)-5]に示すように、電荷秩序がドメインを形成して成長することにより、そのドメインの周りの伝導パスに電子が局在する。ここに外部磁場が印加されると、局在した電子のスピンの向きが揃えられる。これによって伝導電子がパウリの排他律によって散乱され、マクロに見ると正の磁気抵抗が観測される Pauli Blockade と呼ばれる考え方である。

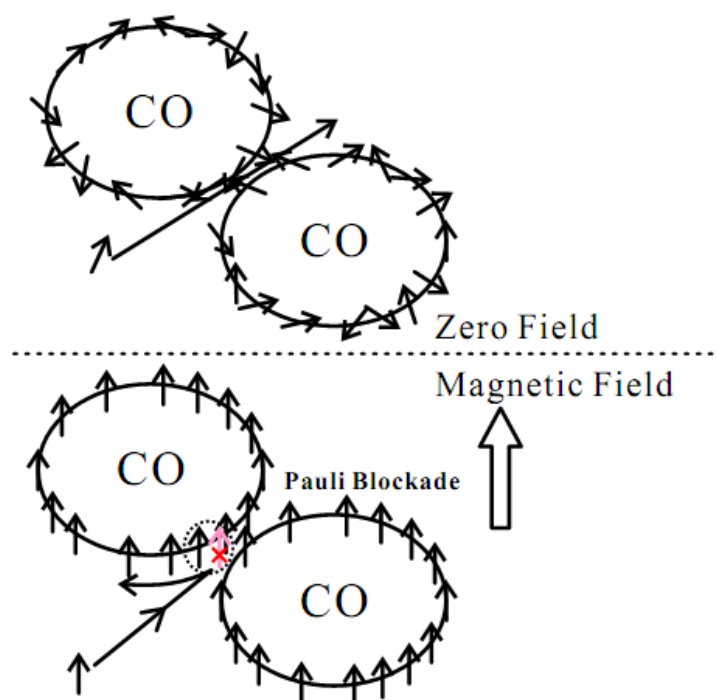


図 3.2(b)-5 Pauli Blockade の模式図

これらの結果から、 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂AsF₆ の圧力下における電気抵抗率の温度依存性において、25 K での金属-絶縁体転移は、PF₆ 塩と同様に電荷秩序の成長に伴って生じると考えられる。このことから、AsF₆ 塩に関しても電荷秩序相と超伝導相が隣接する系を持っていることが示唆される。しかし詳細については今後、圧力下でのラマン分光や X 線結晶構造解析などを行う必要があると考えられる。

[β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂SbF₆ の輸送特性]

次に β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂SbF₆ の常圧及び圧力下での電気抵抗率の温度依存性の測定を行ったので報告する。

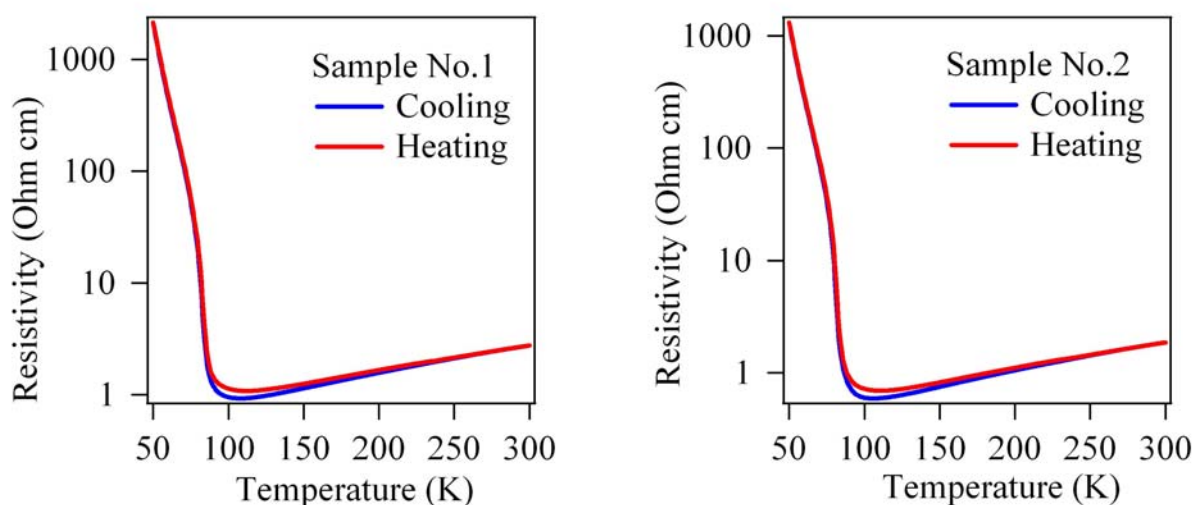


図 3.2(b)-6 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂SbF₆ の常圧での電気抵抗率の温度依存性

[図 3-2(b)-6]に示すように、サンプル依存性を見るために二つのサンプルについて常圧での電気抵抗率の温度依存性の測定を行った。100K 付近までは温度が減少するにつれて電気抵抗率が減少する金属的な挙動を示すが、95K 付近より低温では絶縁体的な挙動を示すことがわかる。ヒステリシスも観測されており、金属-絶縁体転移が起きていることが示唆されるが、低温での X 線結晶構造解析の結果から、超格子が観測されていないためこの絶縁化の機構に関して詳細は不明である。

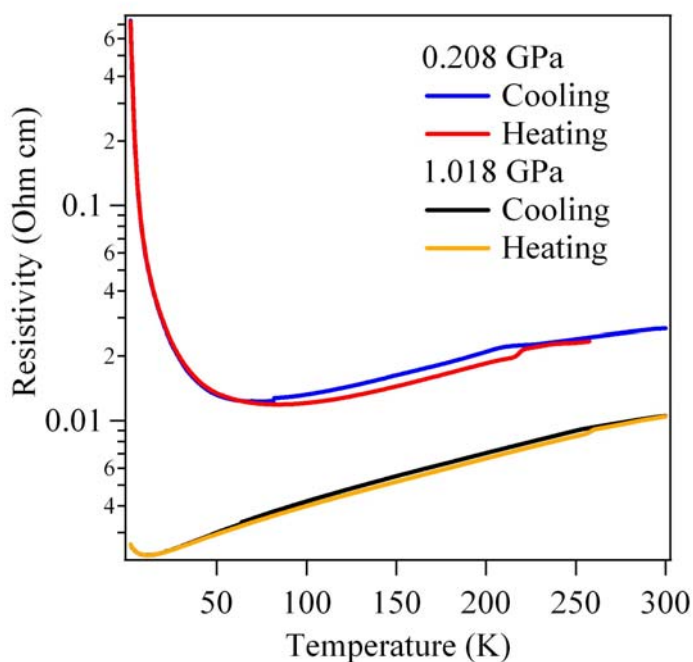


図 3.2(b)-7 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂SbF₆ の圧力下での電気抵抗率の温度依存性

[図 3-2(b)-6]に示すのは、圧力下における電気抵抗率の温度依存性である。0.208 GPa の圧力下では、転移温度が低温にシフトしたが、常圧の電気抵抗率の温度依存性とあまり変わらない挙動を示している。1.018 GPa の圧力下においても 2K までの温度で超伝導転移は観測されなかった。

次に β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂NbF₆ の圧力下での電気抵抗率の温度依存性の測定を行ったので報告する。

[β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂NbF₆ の輸送特性]

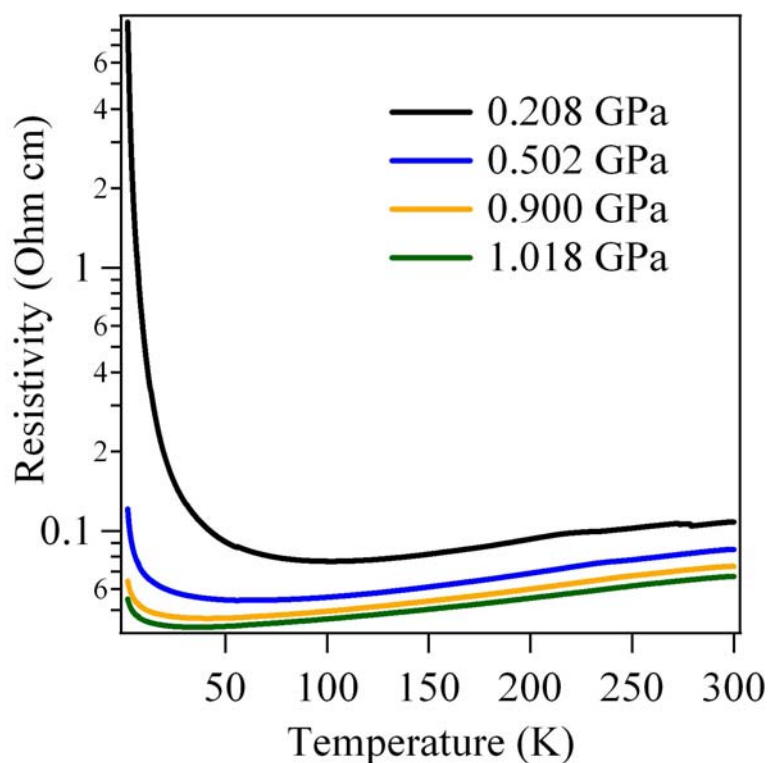


図 3.2(b)-8 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂NbF₆ の圧力下での電気抵抗率の温度依存性

[図 3-2(b)-8]が示すように、それぞれの圧力において金属的な挙動から絶縁体的な挙動へと急激に変化していく様子が観測された。低温における絶縁体的な挙動に関する起源に関しても、低温での X 線結晶構造解析において構造が解けていないため詳細は不明である。

表 3.2-3 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂ X (X= PF₆, AsF₆, SbF₆, NbF₆)の比較

	PF ₆	AsF ₆	SbF ₆	NbF ₆
超伝導転移	○	○	×	×
電荷秩序	○	○	×	×
ダイマー性	1.643	1.589	1.493	—

β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂X (X=PF₆,AsF₆,SbF₆,NbF₆)について、X=PF₆、AsF₆に関しては超伝導転移が観測された。これら二つの物質の共通点としては、X 線結晶構造解析の実験の結果、両者とも低温においてチェッカーボード型の電荷秩序を持つことである。また逆に超伝導転移が観測されていない、X=SbF₆、NbF₆に関しては、低温において超格子が観測されておらず、電荷秩序の成長が確認されていない。

表 3.2-3 に超伝導転移及び電荷秩序による超格子観測の有無及び 30K におけるダイマー性の強さをまとめたものを示す。この表からもわかるように、アニオンが大きくなるにつれてダイマー性が弱まっていくことがわかる。それに伴い電荷の自由度が増し、電荷秩序の成長が一様に起こらなくなるために SbF₆ 塩では超格子が観測されなかったと考えられる。

これらの結果はチェッカーボード型の電荷秩序が超伝導発現に寄与していることを支持する結果である。

3.3 分子性導体 α' -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の結晶・バンド構造と物性

2.1 で述べたように、結晶を作製した際 β 型のサンプルのほかに、明らかに外形の異なる多形が得られた。この物質の詳細を調べるために、X 線結晶構造解析及びバンド計算、常圧及び圧力下での電気抵抗率測定及び磁化率の測定を行ったので報告する。

3.3(a) X 線結晶構造解析

まず始めに X 線結晶構造解析を行ったのでその結果を報告する。

表 3.3-1 α' -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の結晶学データ

Temperature	250K
Crystal system	triclinic
Space group	$P\bar{1}$
a / Å	6.7692(17)
b / Å	14.506(4)
c / Å	18.624(5)
α / °	89.818(14)
β / °	80.418(12)
γ / °	89.56(15)
V / Å ³	1803.2(9)
R [I > 2 σ (I)]	0.1053
Rw [I > 2 σ (I)]	0.3107
Good of Fit	1.095

[表 3-3-1]に示すように、明らかに β 型のサンプルとは違った格子定数が観測された。構造は図 [3.3-1(a),(b)]に示すように α' 型の配列を持ち、ユニットセル内に四つの独立な分子が存在する構造を取っている。DMBEDT-TTF 分子がダイマー内では head-to-head、ダイマー間では head-to-tail の積層構造を取っており、BEDT-TTF 分子の C-C 結合長から電荷を見積もったところ、結晶の質で R 値が高く計算はおおまかであるが[図 3.2-2]に示すように 250K において、ドナー分子が+0.66 と +0.33 に電荷分離し、ストライプ型の電荷秩序状態を実現していることがわかった。

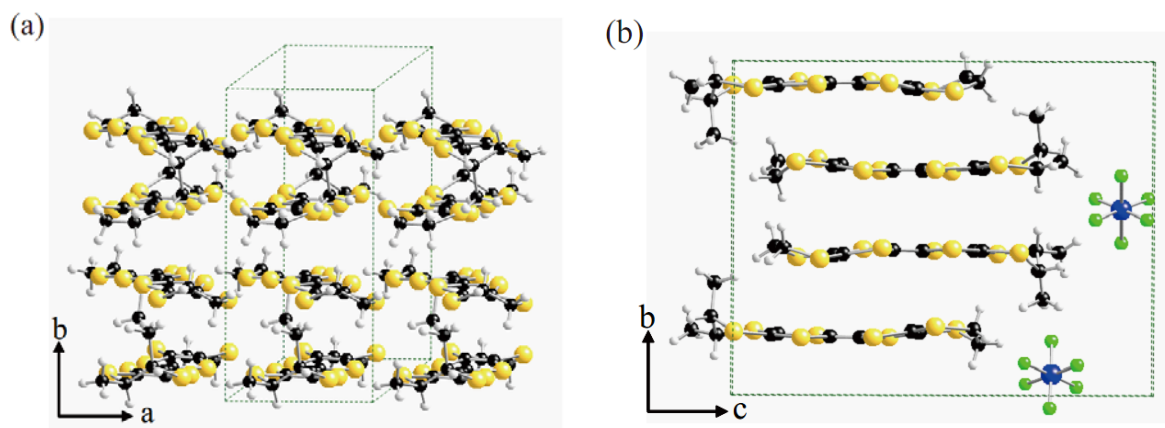


図 3.3-1(a)(b) α' -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の結晶構造

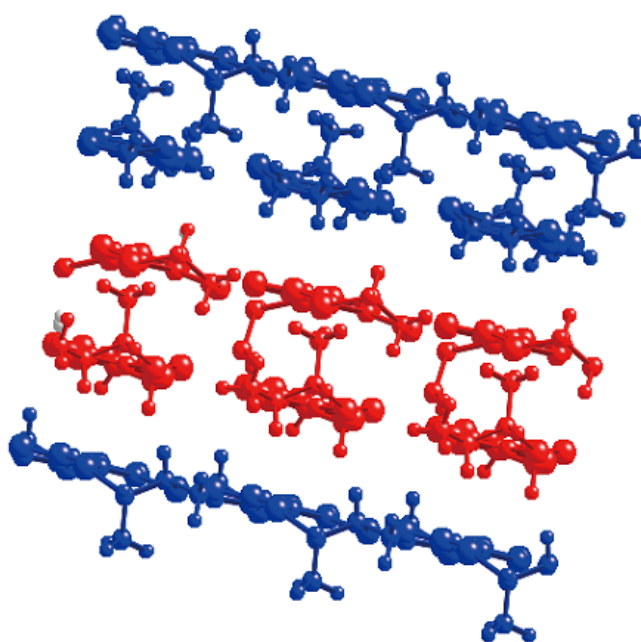


図 3.3-2 α' -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の電荷秩序パターン

3.3(b) 分子間の重なり積分とバンド計算

次に、X 線結晶構造解析の結果を用いて分子軌道、分子間の重なり積分及びバンド計算を行った結果、[表 3-3-2]のような重なり積分と[図 3.3-3]に示すようなバンド構造が得られた。 β 型の物質が二次元のバンド構造が与えられたのに対して、 α' 型の物質では a 軸方向に閉じた一次元のバンド構造が計算された。

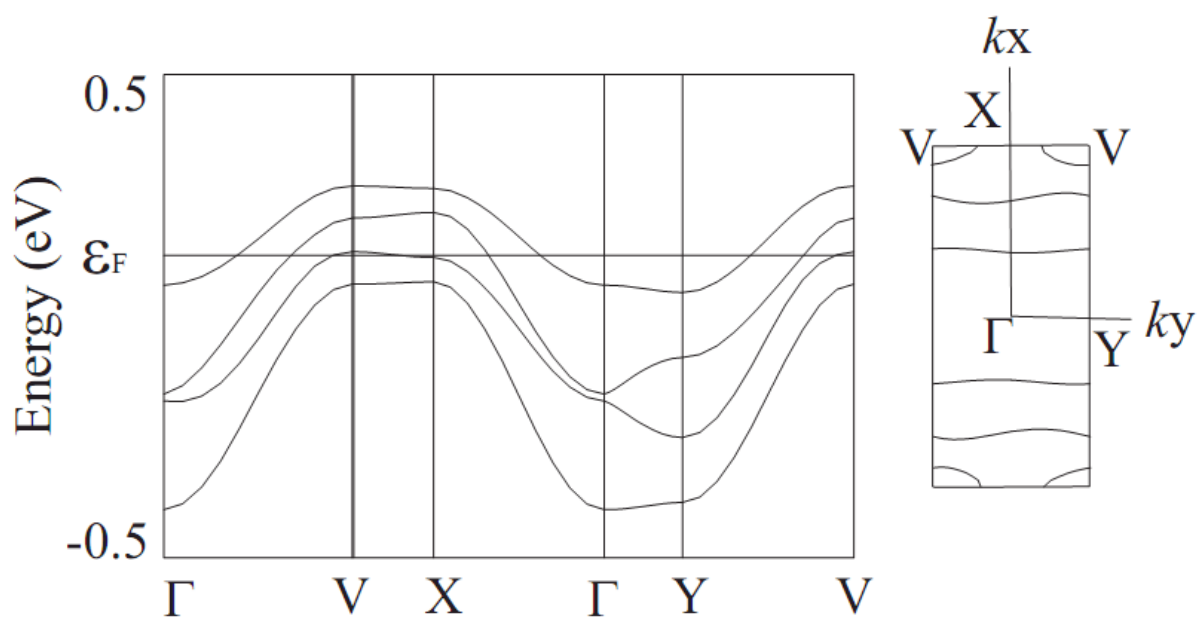
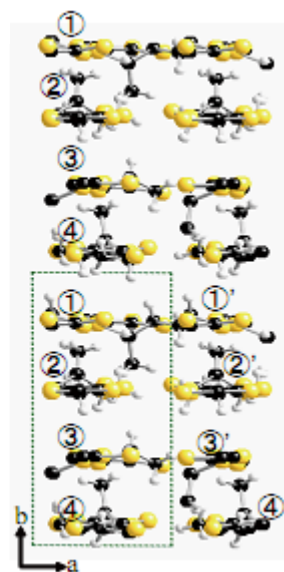


図 3.3-3 α' -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ のバンド構造

表 3.3-2 α' -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の重なり積分の値

	Overlap integrals ($\times 10^{-3}$)		Overlap integrals ($\times 10^{-3}$)
①-②	5.9	②-③'	3.6
②-③	12.8	③-②'	1.0
③-④	6.6	③-③'	8.5
①-①'	8.5	③-④'	2.7
①-②'	2.8	④-③'	2.7
②-①'	1.8	④-④'	8.3
②-②'	8.3	①-④	13.4



3.3(c) 常圧及び圧力下での電気抵抗率の温度依存性

次に、常圧及び圧力下での電気抵抗率の温度依存性の測定を行ったので報告する。

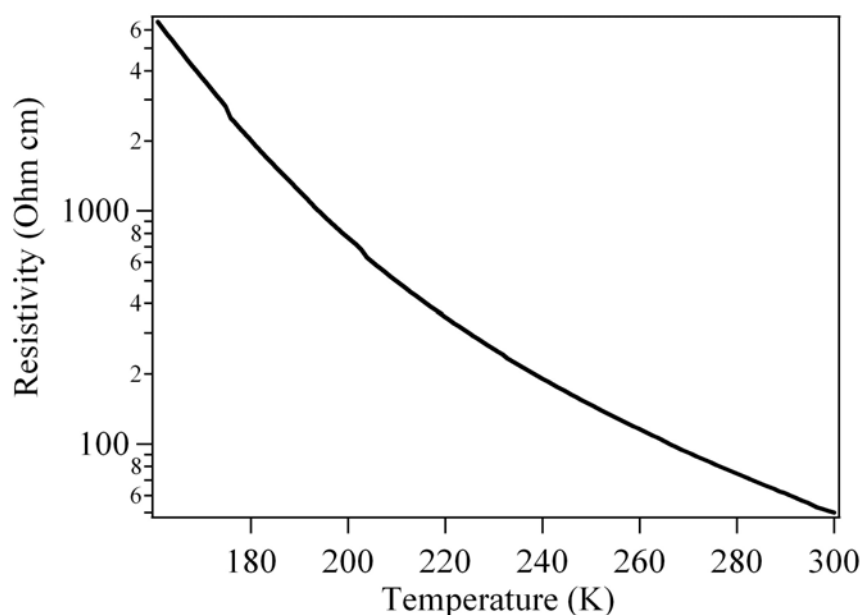


図 3.3-4 α' -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の常圧での電気抵抗率の温度依存性

[図 3.3-4]に示すように、常圧での電気抵抗率の温度依存性では、転移は観測されず低温になるにつれて電気抵抗率が上昇する半導体的な挙動を示すことがわかった。室温 300K での電気抵抗率は 51 Ω cm、活性化エネルギーは 0.29eV であった。

次に圧力下での電気抵抗率の温度依存性の測定を行ったので結果を報告する。

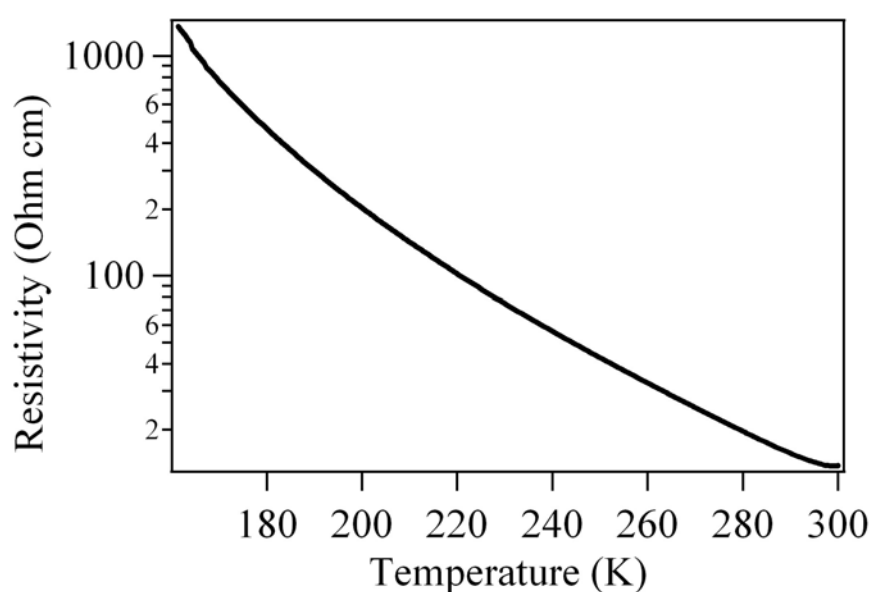


図 3.3-5 α' -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の 0.5GPa 下での電気抵抗率の温度依存性

[図 3.3-5]に示すのは圧力下での電気抵抗率の温度依存性のグラフである。室温において 0.5 GPa の圧力を印加している。図からもわかるように、300 K での抵抗率は $13.74 \Omega \text{ cm}$ と常圧のおよそ 1/4 となり活性化エネルギーは 0.065 eV(同程度、約 1/4)と減少した。転移などは観測されておらず常圧下での電気抵抗率と同じ挙動を示していることがわかる。

3.3(d) 磁化率測定

次に磁化率の測定を行ったので報告する。測定には東大物性研田島研究室の MPMS を使用した。得られた結果に内殻の電子を含む対を作る電子すべての持つ反磁性補正として $5.06 \times 10^{-4} \text{ (emu/mol)}$ を加えることにより[図 3.3-6]に示すような磁化率の温度依存性を得ることが出来た。 β 型の物質とは異なり磁化率の急激な変化は観測されず、ブロードな曲線を描くことがわかる。低温での磁化率の上昇は不純物によるキュリーインピリティーであると考えられる。Curie-Weiss の法則に従い、Curie 定数を $C = 0.023156$ 、Weiss 温度を $\theta = -11.13 \text{ K}$ として差し引いたものを[図 3.3-7]に示す。赤い点線で描かれているのは二次元ハイゼンベルグモデルを $J = -100 \text{ K}$ でプロットしたものである。これらの結果から、 $\alpha' \text{-(meso-DMBEDT-TTF)}_2\text{PF}_6$ の磁化率はストライプ型の電荷秩序パターンを持つ $\theta \text{-(BEDT-TTF)}_2\text{RbZn(SCN)}_4$ と同様^[5]、 $J = 100 \text{ K}$ における二次元ハイゼンベルグモデルでほぼ最適化されるような磁気構造を有することがわかった。

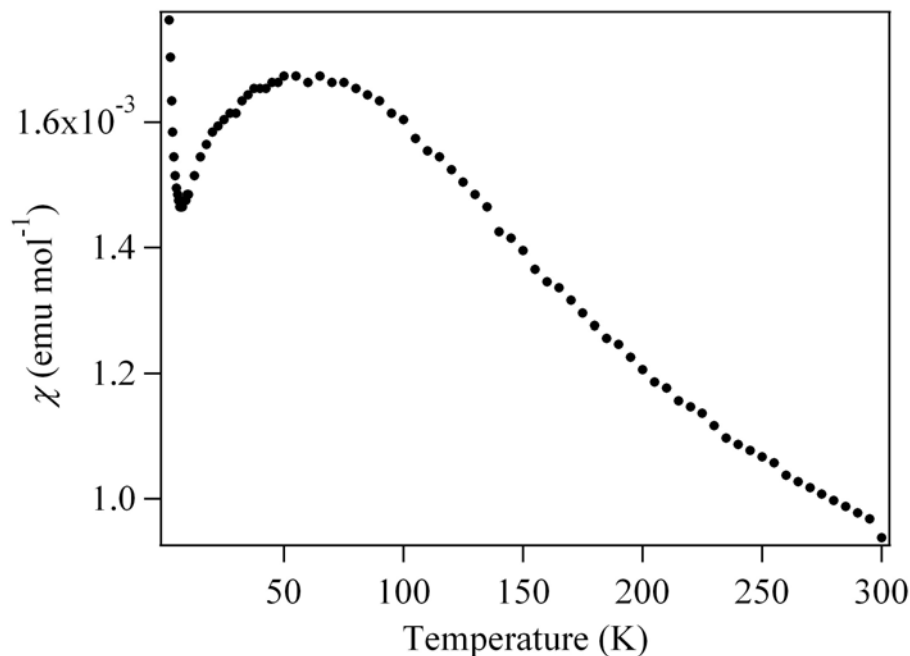


図 3.3-6 $\alpha' \text{-(meso-DMBEDT-TTF)}_2\text{PF}_6$ の静磁化率の温度依存性

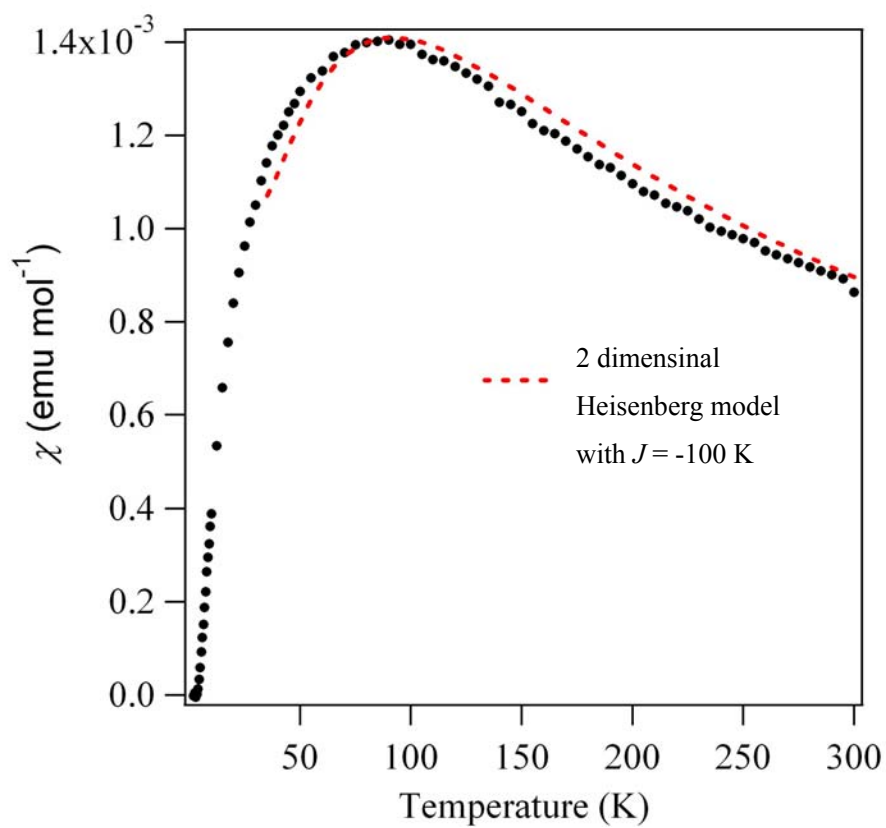


図 3.3-6 α' -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の静磁化率の温度依存性 (黒点) 及び二次元ハイゼンベルグモデル ($J = -100$ K) での計算値 (赤点線)

3.4 同位体 ^{13}C - β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2\text{PF}_6$ の物性

β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2\text{PF}_6$ について、今後 NMR を用いた研究などが行われることが考えられる。そこで ^{13}C 同位体について、基本的な物性が ^{12}C 体と同様であるのかどうかを調べておくことは重要であると考えられる。そのために常圧及び圧力下での輸送測定を行ったので報告する。

3.4(a) 常圧及び圧力下での輸送測定

まず始めに常圧下での電気抵抗率の温度依存性の測定を行ったので報告する。

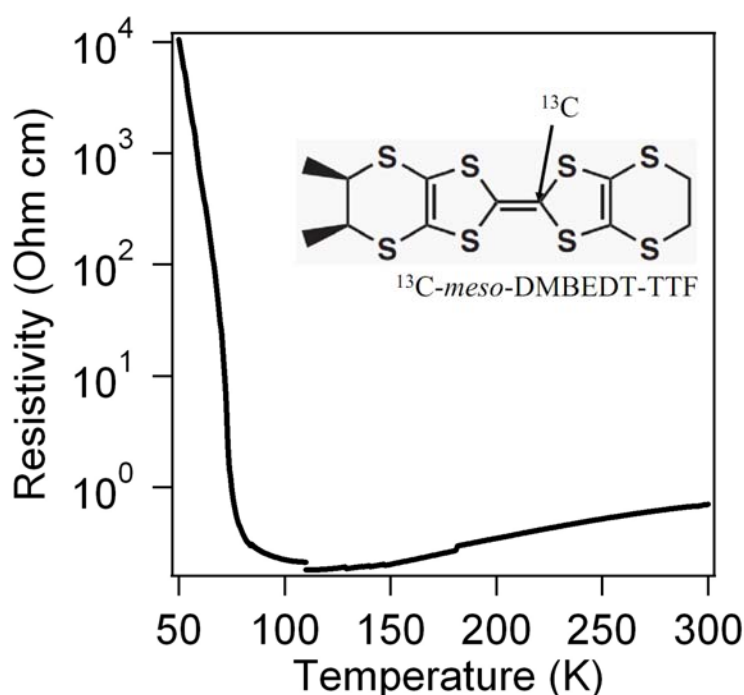


図 3.4-1 ^{13}C - β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2\text{PF}_6$ の常圧での電気抵抗率の温度依存性

図3.4-1に示すように、109.8 Kまでは温度が下がるにつれて電気抵抗率が減少する金属的な挙動を示し、78.2Kにおいて金属-絶縁体転移が観測された。これは ^{12}C 体と同様の結果である。次に、圧力下での電気抵抗率の温度依存性の測定結果を報告する。

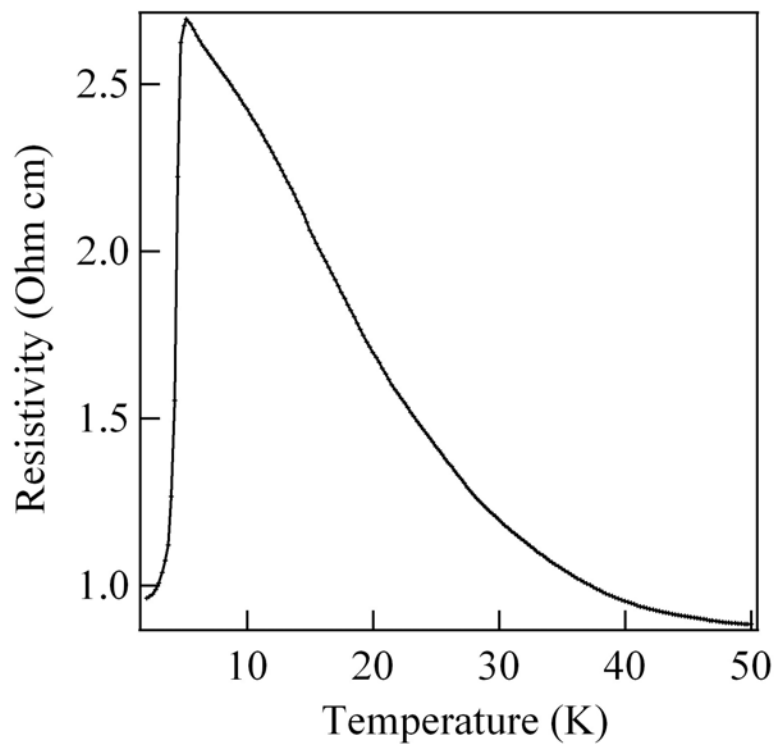


図 3.4-2 ^{13}C - β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2\text{PF}_6$ の圧力下での電気抵抗率の温度依存性

図3.4-2に示すのが、0.137 GPa の圧力下での電気抵抗率の温度依存性である。50K付近から低温に行くにつれて電気抵抗率が上昇し、4.2Kにおいて超伝導転移が観測された。

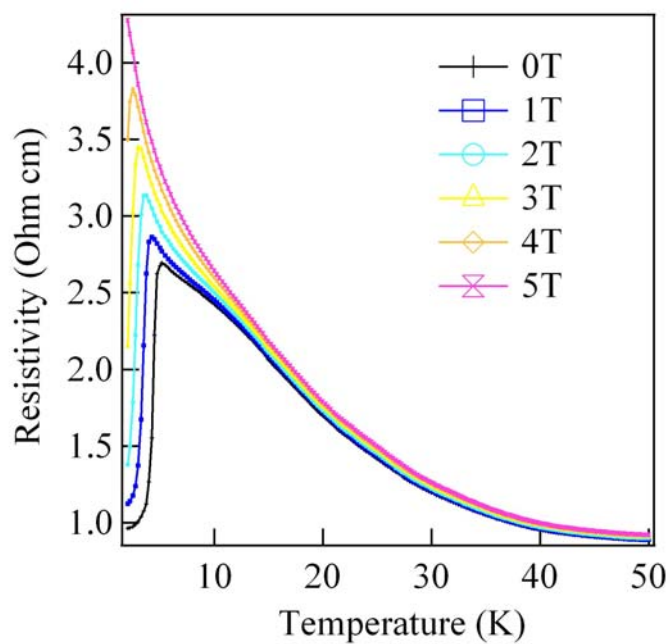


図 3.4-3 ^{13}C - β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2\text{PF}_6$ の圧力下での磁場一定の温度掃引

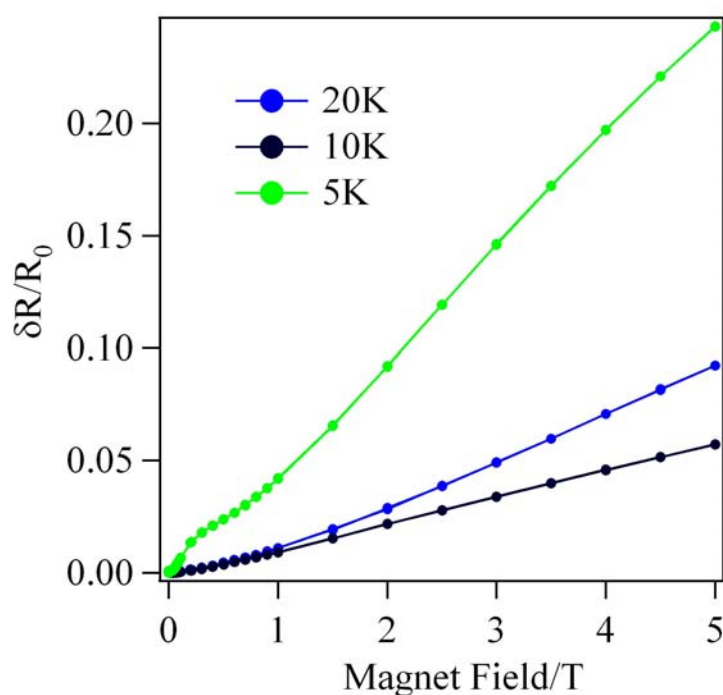


図 3.4-4 ^{13}C - β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2\text{PF}_6$ の圧力下での
温度一定の磁場掃引

図3.4-3に磁場一定の温度掃引、図3.4-4に温度一定の磁場掃引の結果を示す。電気抵抗率が上昇し始める50K以下において、正の磁気抵抗が観測されている。20K、10K、5Kにおいても巨大な正の磁気抵抗が観測されている。これらの結果から、50K以下での正の磁気抵抗は ^{12}C 体と同様に電荷秩序の成長と共に生じる Pauli Blockade の効果であると考えられる。よって 50K 以下における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る。これらの結果から、 ^{13}C 同位体も ^{12}C 体と同様に、電荷秩序相と超伝導相が隣接する系をもち、基本的な物性は ^{12}C 体と同じであるということがわかった。

参考文献

- [1]新関彰一 東京大学新物質系専攻修士論文(2009).
- [2] P. Guionneau et al., *Synthetic Metals*, **86**, 1973-1974(1997)
- [3]前島倫子 東京大学新物質系専攻修士論文(2004).
- [4] T.Yamaguchi et al., *Phys. Rev. Lett.* **98**, 116602 (2007).
- [5] H.Mori et al., *Phys. Rev.B*, **57**, 12023-12029 (1998)

4.まとめ

本研究では、室温ではダイマーモット相であるが、温度低下と共にダイマー内の電子分極を経て、75K でその電子分極が揃い、チェッカーボード型電荷秩序相を発現し、ダイマーモット相と電荷秩序相の中間に位置する強相関系分子性導体 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆を対象とした。表題物質の常圧における基底状態を求め、チェッカーボード型電荷秩序相とその圧力誘起超伝導相の関係を明らかにするため、 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆の良質の単結晶の育成、常圧、圧力下の電気抵抗測定、静磁化率、ESR スピン磁化率測定、類似の β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂X (X = AsF₆, SbF₆, NbF₆)単結晶の育成と低温結晶構造、常圧、圧力下の電気抵抗測定を行った。

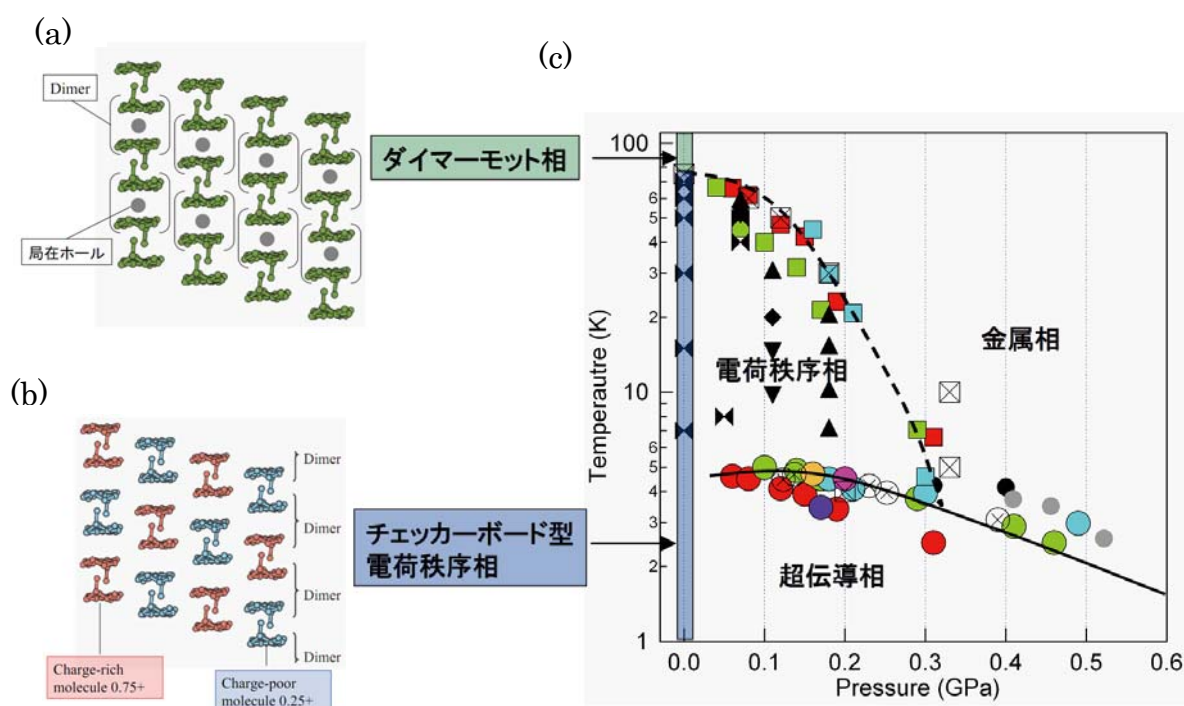


図 4-1 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆の(a)ダイマーモット相(b)電荷秩序相
(c)電子相図

標題物質の常圧における静磁化率、スピン磁化率測定から、金属-絶縁体転移が起きる 75K 付近において静磁化率の急激な減少が観測され、基底状態ではチェッカーボード型の電荷秩序パターンを反映し、スピンス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 AsF₆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。その他の塩ではアニオンが大きくなるにつれてダイマー性が弱まり、それに伴い電荷の自由度が増し、電荷秩序の成長が一様に起こらなくなるために SbF₆塩、NbF₆塩では超格子が観測されなかったと考えられる。この結果はチェッカーボード型の長距離電荷秩序が超伝導発現に寄与していることを支持する結果である。またダイマー性が弱まることによってダイマー内の相関が

弱くなるため、AsF₆ 塩では PF₆ 塩に比べて電荷秩序が緩んでいると考えられる。

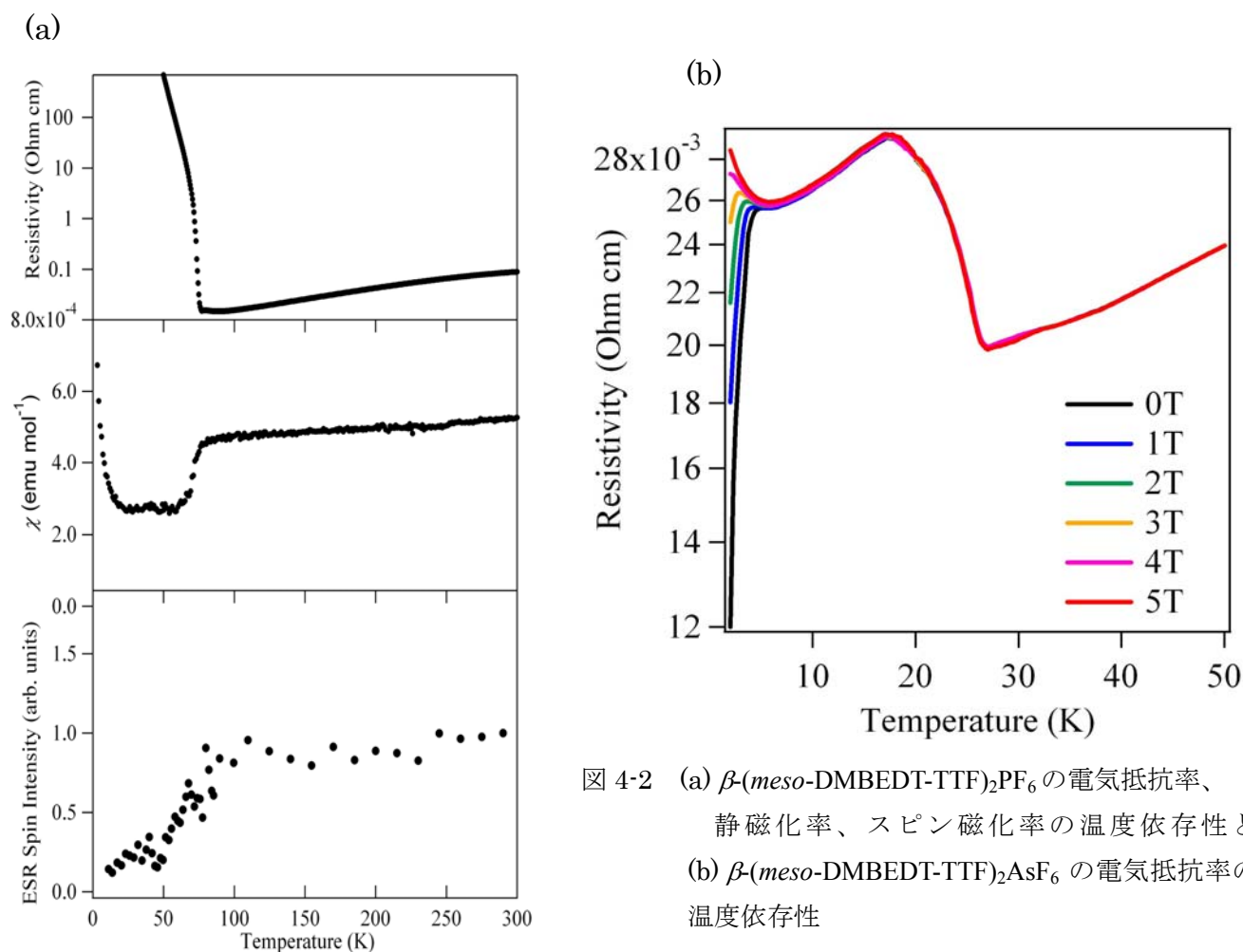


図 4-2 (a) β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の電気抵抗率、
静磁化率、スピン磁化率の温度依存性と
(b) β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂AsF₆ の電気抵抗率の
温度依存性

また標題物質に関して放射光を用いた X 線結晶構造解析の測定を行ったところ、放射光によって超格子が消失し、電荷秩序状態が融解していることが示唆される結果が得られた。再度実験室系で低温構造解析を行ったところ超格子が出現したことから、放射光施設における強 X 線照射下励起状態での電荷秩序融解の可能性が考えられる。今後超格子が消失する時の電気抵抗の測定などを行い、電子状態を解明する必要がある。

また標題物質の多形である α' -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ を見出し、その結晶構造及び輸送特性について調べた。この物質は室温においてストライプ型の電荷秩序を実現しており、一次元のバンド構造が計算された。また輸送特性では常圧、加圧下においてともに半導体的な性質を持ち、静磁化率の測定結果から、 $J = -100\text{K}$ における二次元ハイゼンベルグモデルでほぼ最適化されるような磁気構造を有することがわかった。

本研究で β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の常圧における基底状態は明らかになったので、今後は、ダイマーモット相と電荷秩序相の中間に位置する本物質について、超伝導機構解明のため、圧力下の電子状態について調べる予定である。

謝辞

研究を進めるにあたり、このような素晴らしいテーマを与えてくださった森初果教授に心より感謝申し上げます。研究以外の面でも多岐に渡ってご指導をいただき、非常に有意義な二年間を送ることが出来ました。厚く感謝申し上げます。

また右も左もわからなかった私に一から全てを教えてくださいました高橋一志准教授にも心より感謝申し上げます。研究だけではなく私生活の面に関してもご指導いただき、たくさんのごことを学ばせていただきました。

短い間でしたが、的確に実験や発表のアドバイスをいただいた磯野さん、上田さんにも深く感謝申し上げます。私の下手な英語にもいつも笑顔で答えてくれたサラさんにも深く感謝申し上げます。

また先輩、後輩、同期の学生の皆様にも厚く感謝申し上げます。同期の加茂氏、市川氏には二年間大変お世話になりました。二人のおかげでとても有意義で楽しい二年間を送ることが出来ました。深く感謝しています。また共に実験をし、先輩として面倒を見ていただきました李さん、お酒の席でとても興味深いお話をしてくださいました OB の大塚さん、学部からの後輩で無茶なお願いにも嫌な顔一つせず聞いてくれた下川君、いつも笑顔で場を和ませてくれた橋本さん、ムードメーカーの野崎君、今まで本当にありがとうございました。

また、いつも PPMS や MPMS の装置を貸していただいた吉澤研究室の皆様、田島研究室の皆様、電磁気測定室の皆様にも厚く感謝申し上げます。とても貴重なデータを得ることが出来ました。

また東京大学物性研究所の皆様、新領域創成科学研究科の皆様にも厚くお礼申し上げます。昼休みのサッカーなどをはじめ、研究だけではなく精神的にも成長する場を与えていただいたことに深く感謝申し上げます。

最後になりましたが、様々な面で支えて下さった両親に厚く感謝申し上げます。