

立体障害を導入した β (*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆の電荷秩序と超伝導の競合

(東大物性研、CREST、東邦大理)○森中 直紀、吉兼 芙美子、高橋 一志、森 初果、藤原 哲也、上床 美也、西尾 豊、梶田 晃示

(序)

近年、強相関有機導体で、電荷秩序を伴う相転移[1]、および、その圧力[2]、電場[3]、磁場[4]による外場応答が、注目を浴びている。我々は、バンド幅と、サイト内あるいはサイト間のクーロン反発の比である強相関パラメータを分子に立体障害を導入することによって変化させ、絶縁体から、超伝導、金属までの物性、およびその外場応答を調べ、特異な電子状態を探索している。

その中で、ET分子にメチル基を導入した *meso*-DMBEDT-TTF の PF₆ 塩である β (*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆は、常圧で室温の伝導度が、10-20 S_{cm}⁻¹で、90 Kまで弱い金属性を示し、それ以下で絶縁化する[1]。その絶縁相の起源を調べるために、X線回折実験を行ったところ、

(1) 70 K以下で、(*h*, *k*/2, *l*/2)の超格子が成長していること、(2) 11.5 Kで超格子を含めた構造解析より、チェッカーボード型の電荷秩序形成していることが明らかとなった[5]。この電荷秩序化はラマン分光でも確認されている。さらに、圧力下で、超伝導転移することが観測されたが、超伝導相と電荷秩序相の関係はいまだ不明である。そこで、本研究では、圧力下での詳細な超伝導転移および、その磁気抵抗を測定し、電荷秩序と超伝導の競合状態を調べた。その結果、電荷秩序相と超伝導相が隣接し、さらに超伝導転移の直上で、短距離の電荷秩序形成を示唆する大きな磁気抵抗が観測されたので報告する。

(実験)

β (*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆の単結晶は、通常の電解法で、クロロベンゼンを溶媒とし、0.25 μ Aで7日間電流を印加することによって 0.7 x 0.08 x 0.04mm³として得られた。磁気抵抗測定は、CuBe-NiCrAl製のピストンシリンダーセルを用い、PPMS(Physical Properties Measurement System)で、2 K~300 Kの温度範囲、0~9 Tの磁場中、10 μ Aの電流を印加して行われた。また圧力媒体としてDaphne7373、圧力ゲージとして鉛、マンガニン線を使用した。

(考察・結果)

図1は、 β (*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆の各圧力下における電気抵抗の温度依存性である。常圧では、120 Kを抵抗の最小として、温度低下と共に絶縁化するが、1.8 kbarを印加すると、30 K以下で抵抗がやや上昇し、16 Kでほぼ一定となり、オンセット 4.4 Kで超伝導転移が観測された。さらに圧力をかけると、転移温度は-0.45 K/kbarとET塩-1 K/kbarのほぼ半分で低下する。分子研薬師グループのラマン分光測定によると 1.8 kbarで7 Kまで、短距離の電荷秩序相は残っており、隣接して超伝導相が出現していることが、今回の実験から明らかとなった。

さらに、圧力下での電子状態を調べるために 1.8 kbar 下、0~9 Tにおける磁気抵抗率の磁場依存性を図2に、またこの磁気抵抗の増加率を図3に示す。2 Kでは磁場印加で超伝導が壊れた後、平均して 1.5% /T の大きな正の磁気抵抗を示す。さらに、5 K、10 K、25 K、30 Kで磁気抵抗を測定したところ、超伝導転移直上の電気抵抗でプラトーを示す領域(図1)の5 K、10 Kでは、それぞれ 1.25、0.8% /T と大きな磁気抵抗が観測されるが、抵抗上昇を伴う 25 K、30 Kでは、

0.3、0.1% ρ/T と小さいことが明らかとなった。このように、プラトー部の大きな磁気抵抗は、短距離の電荷秩序形成に起因すると考えられ、超伝導転移直上であるということから、超伝導相と電荷秩序相の緊密な関係が興味深い。

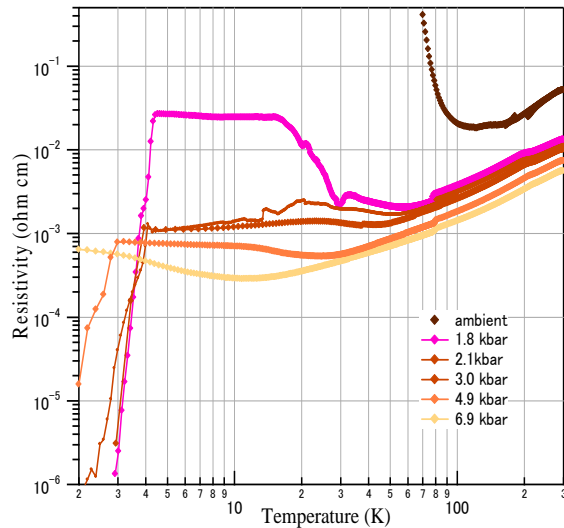


図1 各圧力下で電気抵抗率の温度依存性

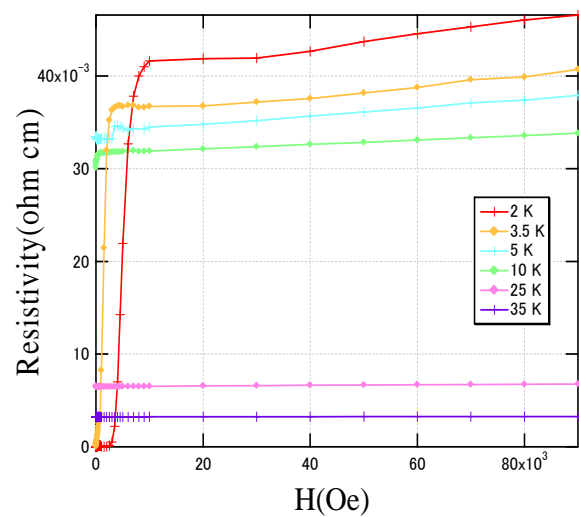


図2 電気抵抗率の磁場依存性 (1.8 kbar)

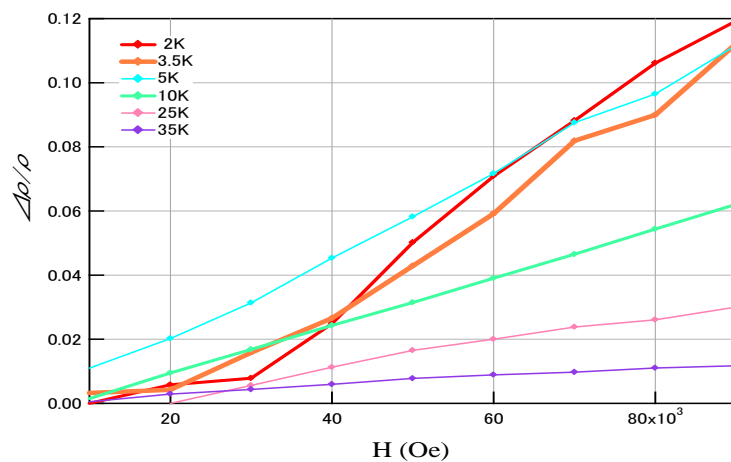


図3 磁気抵抗率の増加率の磁場依存性 (1.8 kbar)

参考文献

- [1] H. Seo, C. Hotta, and H. Fukuyama, *Chem. Rev.*, **104**, 4887–5782(2004).
- [2] S. Kimura, T. Maejima, H. Suzuki, R. Chiba, H. Mori, T. Kawamoto, T. Mori, H. Moriyama, Y. Nishio, and K. Kajita, *Chem. Commun.*, 2454–2455(2004).
- [3] F. Sawano, I. Terasaki, H. Mori, T. Mori, M. Watanabe, N. Ikeda, Y. Nogami, and Y. Noda, *Nature*, **437**, 522–524(2005).
- [4] T. Yamaguchi, T. Konoike, K. Enomoto, M. Nishimura, T. Terashima, S. Uji, and H. M. Yamamoto, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 116602(2007).
- [5] S. Kimura, H. Suzuki, T. Maejima, H. Mori, J. Yamaura, T. Kakiuchi, H. Sawa, and H. Moriyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1456–1457(2006).