

## 圧力誘起超伝導体 DODHT 塩における構造と物性の対アニオン依存性

(筑波大院数物, 東大院総合文化, 大阪市大院理, 高エネ研物構研) ○西川浩之, 大塩寛紀, 比嘉百夏, 近藤隆祐, 鹿児島誠一, 安塚周磨, Sonachalam Arumugam, 村田恵三, 中尾朗子, 澤 博

【序】 圧力下で超伝導転移を示すDODHT塩は対アニオンが八面体対称を持つアニオンの場合, 分子配列はすべて同じ $\beta'$ 型であるが, 電子基底状態はアニオンのサイズに応じて変化する。PF<sub>6</sub>塩は常圧では, 電荷秩序を伴う絶縁体へと転移し[1], 電気抵抗の温度依存性に絶縁化に伴う異常が見られる。AsF<sub>6</sub>塩はPF<sub>6</sub>塩同様, 常圧絶縁相は電荷秩序相と考えられるが, 電気抵抗の温度依存性には明確な絶縁体転移は見られない。しかし, これらの塩はともに約 1.3 GPaの圧力下で超伝導転移を示す。一方, SbF<sub>6</sub>塩は常圧では半導体的な伝導挙動を示し, 特に絶縁化に伴う異常は観測されず, 1.7 GPaの圧下でも超伝導を示さない(図 1)。また, 磁化率はPF<sub>6</sub>塩では $S = 1/2$  1D Alternating Heisenberg Chainで再現できるが, AsF<sub>6</sub>塩はPF<sub>6</sub>塩と異なっており, 同様のモデルで再現することができない上, 90 Kでスピンパイエルズ転移を示唆する磁化率の急激な減少が観測されている(図 2)。DODHT塩における対アニオンのサイズによる物性の違いの原因を検討するため, 新たな塩として, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>アニオンと同程度の大きさを持つ, TaF<sub>6</sub>塩を作製し, その結晶構造と物性を明らかにするとともに, アニオンサイズの違いによる基底状態の違いを明らかにするため, 放射光を用いてX線回折実験を行った。

【結果と考察】 DODHTのTaF<sub>6</sub>塩はこれまでの八面体型アニオンの塩と同様 $\beta'$ 型の分子配列をとっていた。また, 電気抵抗の温度依存性はSbF<sub>6</sub>塩と同様半導体的な挙動を示し, 絶縁体転移を示す明確な異常は観測されなかった。また, 磁化率の温度依存性はPF<sub>6</sub>塩と同様, 1D Alternating Heisenberg Chainでフィッティングすることができる。また, SbF<sub>6</sub>塩の磁化率の温度依存性を測定したところ同様の挙動を示した(図 2)。このことから, SbF<sub>6</sub>塩, TaF<sub>6</sub>塩ともに常圧ではPF<sub>6</sub>塩同様, 電荷秩序状態をとっているものと考えられる。SbF<sub>6</sub>塩は 1.7 GPaの圧力では超伝導転移を示さなかったが, より高压側を明らかにするため, キュービックアンビルにより 3 GPaまでの電気抵抗の温度依存性を測定した。約 2

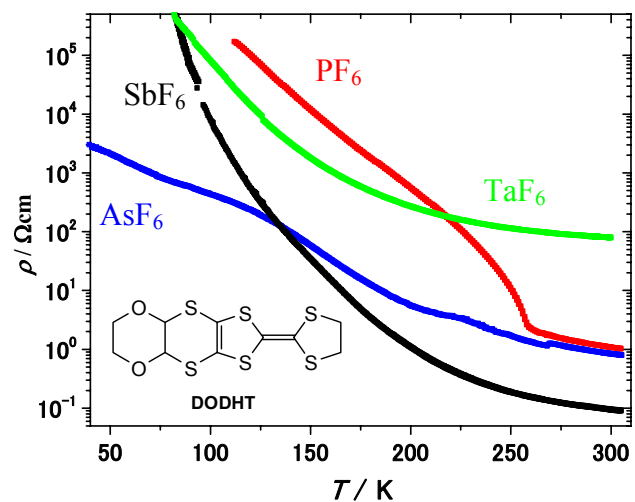


図 1. DODHT 塩の電気抵抗の温度依存性

GPa で金属的な挙動を示したものの超伝導転移は確認できなかった。TaF<sub>6</sub>塩もピストンシリンダーを用いて圧力下の伝導挙動を調べたが、1.5 GPaまで半導体的な挙動であった。

PF<sub>6</sub>塩は常圧では電荷秩序絶縁相へと転移し、その結果1D Alternating Heisenberg モデルで解釈できる磁性を示すとともに、*a* 軸方向に2倍周期の超格子構造が生じる。AsF<sub>6</sub>塩は、PF<sub>6</sub>塩と類似の磁気的挙動を示すものの、同じモデル解釈することができない。

さらに90 Kで磁化率の急激な減少が見られる。そこで、低温での構造解析を行い得られた構造からトランスファー積分を評価し、その値から交換相互作用*J*の比を見積もったところ、一次元鎖内の交換相互作用の比  $\alpha$  は、PF<sub>6</sub>塩の場合温度の低下に対してほぼ一定であったのに対して、AsF<sub>6</sub>塩の場合、温度低下に伴い大きく変化し90 K以下で $\alpha \sim 0$ となった。このことからAsF<sub>6</sub>塩では90 K以下でスピンパイエルズ転移を起しており、磁化率の温度変化が1D Alternating Heisenberg モデルで再現できないのは、一次元鎖内の交換相互作用の比  $\alpha$  の温度変化が原因であると考えられる。

AsF<sub>6</sub>塩では、一次元鎖内の交換相互作用の比  $\alpha$  が温度変化するものの、PF<sub>6</sub>塩と同様の磁化率の温度依存性を示すことから、常圧ではPF<sub>6</sub>塩と同じ電荷秩序パターンを持つことが示唆される。そこでAsF<sub>6</sub>塩の超格子構造を明らかにするため、放射光BL-1BでX線回折の測定を行った。PF<sub>6</sub>塩では、電荷秩序化に伴い*a* 軸方向に2倍周期の超格子構造が生じるが、放射光での実験でも1/2 *a*\* に超格子反射が確認された。これに対し、AsF<sub>6</sub>塩でも10 Kにおいて1/2 *a*\* に超格子反射が確認されたものの、*c*\* 方向にストリークとして観測された(図3)。この方向は分子長軸方向つまり伝導面間方向であり、このことからAsF<sub>6</sub>塩では伝導面間方向に長距離秩序が存在しないことが明らかとなった。以上のことから、DODHT塩ではすべて常圧の絶縁相は電荷秩序相であると考えられるが、アニオンのサイズにより伝導面間方向の相互作用の大きさに違いがあるものと考えられる。

[1] H. Nishikawa et al., *Phys. Rev. B*, **72** (2005) 052510

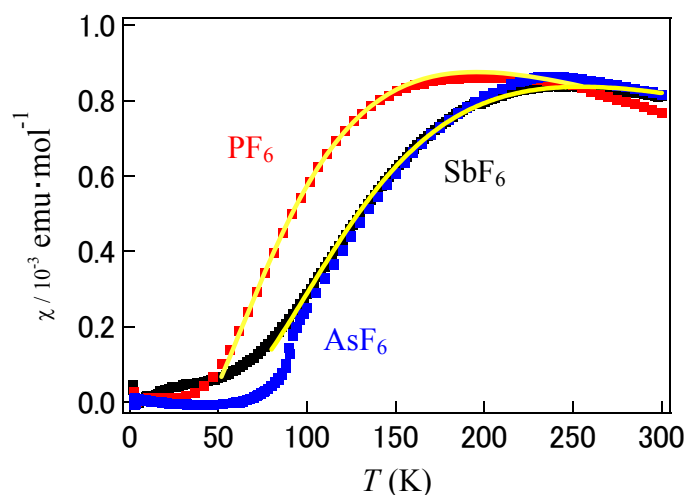


図 2. PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub>塩の磁化率の温度依存性と 1D Alternating Heisenbergモデルによるフィッティング

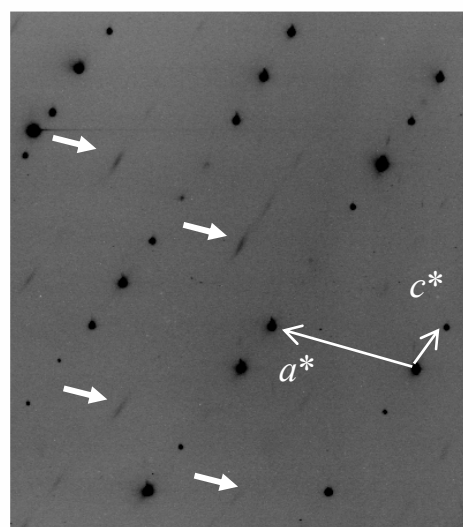


図 3. AsF<sub>6</sub>塩の 10 Kにおける振動写真