

β' -DODHT 塩の電荷秩序絶縁相

(筑波大院数物^{*}, 東大院総合文化^{**}, 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^{**}, 中尾朗子^{***}, 澤 博^{***}

【序】従来のTTFドナーに比べ電子系が縮小したドナーであるDODHTのラジカル塩は, 対アニオンが八面体型のアニオンの場合, アニオンサイズに依存して, 静水圧下で超伝導を示す塩 (PF₆塩とAsF₆塩) と示さない塩 (SbF₆塩とTaF₆塩) に分かれる。DODHT塩におけるドナー分子配列はすべて同じ β' 型であるが, 電気抵抗ならびに磁化率の温度依存性にはアニオンにより違いがある (表1)。また, 常圧における絶縁相に関しては, PF₆塩では図1に示すようなp-q方向に電荷が整列した電荷秩序相であることを既に明らかにしている[1]。

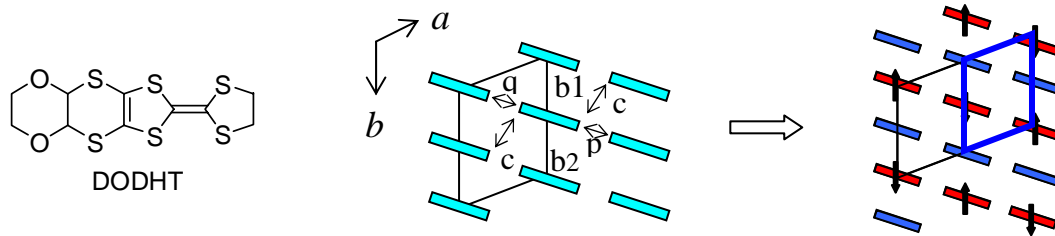


図1. DODHT と PF₆ 塩の絶縁相における電荷秩序

また, PF₆塩の磁化率の温度依存性は, 電荷秩序に伴い一次元Alternating Heisenberg モデルで再現できるが, AsF₆塩の磁化率の温度依存性はPF₆塩とは異なり, 90 Kに磁化率の急激な減少が観測されている。一方よりサイズが大きいSbF₆塩では, 磁化率の挙動は, PF₆塩と同様の振る舞いをする。低温における実験室系での構造解析から, AsF₆塩における磁化率の挙動がスピンパイエルズ転移によるものであることを昨年の討論会で報告した。今回, AsF₆塩の絶縁相に関して, より詳細な知見を得るため, 放射光でのX線回折実験を種々の温度で行った。また, SbF₆塩についても放射光でのX線回折実験を行ったので報告する。

表1. β' -(DODHT)₂X (X = PF₆, AsF₆, SbF₆, TaF₆)におけるアニオンによる物性の違い

anion	絶縁体転移	磁化率 1D alternate Heisenberg	超伝導 圧力下	基底状態 常圧	イオン半径 5価 6配位
PF ₆	clear	fitting		CO (p-q stripe)	0.38
AsF ₆	unclear	× fitting スピンパイエルズ(90 K)		半導体	0.46
SbF ₆	×	fitting	×	半導体	0.60
TaF ₆					0.64

【実験】 X線回折実験は, KEK - Photon Factory ,BL-1Bで行った。AsF₆塩の測定は, 磁化率が徐々に減少する 210, 150, 100 K, およびスピンパイエルス転移に伴う磁化率の急激な減少が観測される温度の直下である 80 K, 転移後の 45, 10 Kの各温度で行った。SbF₆塩についても磁化率の温度変化と対応させ, 295, 230, 150, 70, 10 Kの各温度で測定した。

【結果と考察】 β'' -(DODHT)₂AsF₆の各温度での振動写真を図2に示す。磁化率の減少が始まる 210 K付近までは超格子反射が観測されなかった。210 K以下で $0.5a^*$ 付近に超格子反射が観測された(図2, 150, 100 K)。しかし, PF₆塩の場合と異なり, 超格子反射の波数は($0.5a^*$, b^* , c^*)の位置ではなく, b^* 方向の成分も有していた。温度の減少に伴い, 超格子反射の強度は増大するとともに, 波数の変化も観測された。さらに, スピンパイエルス転移温度以下では, 80 Kにおいて, 2つの反射が繋がり, 45 K以下の温度で, b^* 方向にdiffuseした一つのスポットとして観測された。このdiffuseスポットの中心の波数は, ($0.5a^*$, $0.5b^*$, c^*)であった。また, c^* 方向に成分を有する超格子反射は観測されなかった。このことから, 面間方向(c 軸方向)には超格子は存在しない。超格子反射がdiffuseスポットとして, ($0.5a^*$, $0.5b^*$, c^*)に観測されたことは, スピンパイエルス転移温度以下では, ($a+b$, $a-b$, c)の超格子の存在を示唆している。AsF₆塩の低温における実験室系での構造解析(超格子を含まない構造解析)の結果から, スピンパイエルス転移に伴う2量化は, トランスファー積分がpである2分子間で起こっていることが示唆されている。この2量化に伴い, PF₆塩と異なり, ($a+b$, $a-b$, c)の超格子を有する電荷パターンの状態へと変化しているものと考えられる。しかし, b^* 方向に強くdiffuseしていることから 構造は **b 軸方向に大きく乱れているもの**と考えられる。

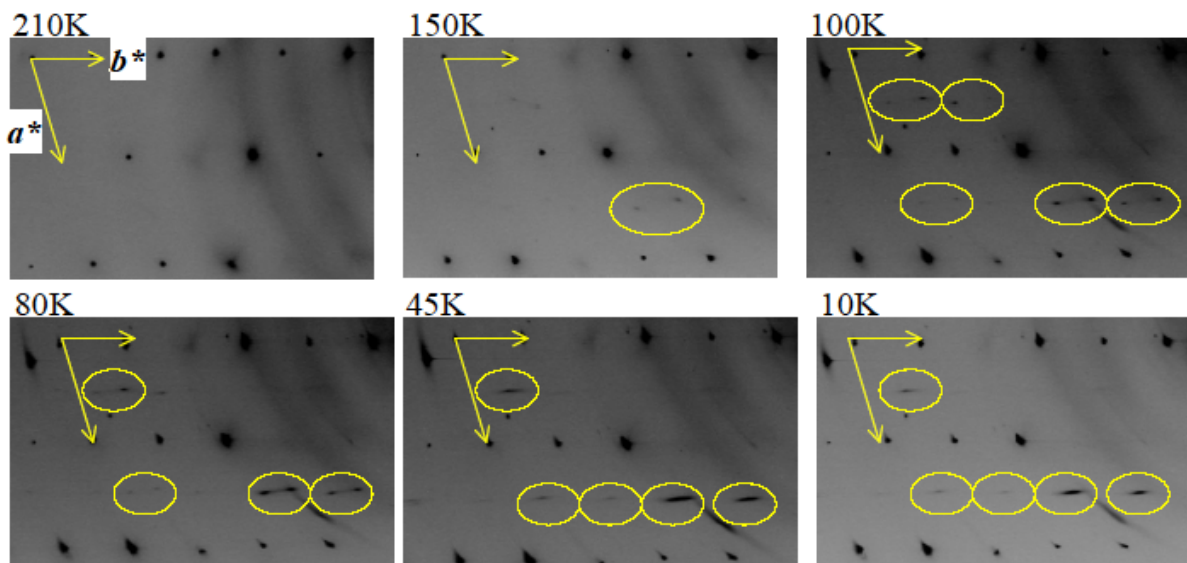


図2. β'' -(DODHT)₂AsF₆の各温度におけるX線振動写真(KEK-PF, BL-1B)