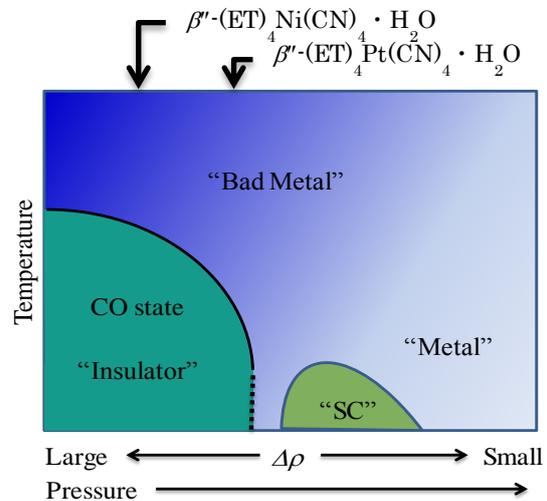
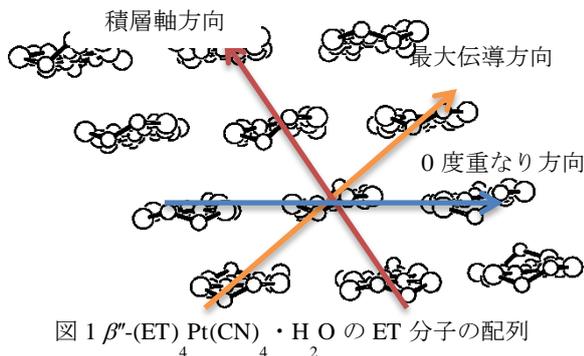


β'' -(ET)₄Pt(CN)₄H₂O の相分離の可視化(大阪大院・理¹, JASRI²) ○村岡 佑樹¹, 山本 貴¹, 中澤 康浩¹, 森脇 太郎², 池本 夕佳²

【序】 電荷整列状態(CO)の物質に化学的・物理的圧力を加えると超伝導を示すという現象が、幾つかの物質で観測されるようになった。ところが、超伝導の発現機構を理解するためには電荷や格子に関する詳細なデータが必要であるものの、依然不足している。例えば、CO相と超伝導相が直接隣接しているのか否か、という疑問さえよく分かっていなかった。我々は、高い圧力を必要としない超伝導物質が複数知られている β'' -型に着目し、その電荷や格子の役割を分光学的な手法を用いて調べている。 β'' -型の結晶構造は図1に示したような構造を持っている。この構造を持つ有機導体は積層軸方向の軌道の重なりが小さく、代わりにその垂直方向の重なりが大きくなっている。また積層軸方向は最近接クーロン斥力が大きいという特徴を持っている。図2に示すように、 β'' -塩はCOを伴った絶縁体になるものや、超伝導そして金属と多様な伝導性を示す。 β'' -塩のCOは最近接クーロン斥力により、積層軸方向にイオンの分子(I)と中性的分子(N)が規則的に配列するという機構で説明できる。ところで、 β'' -塩の超伝導転移相より高い温度では、絶縁体的挙動を示すことがしばしばある。超伝導相近傍では、COのように電荷が局在せず、また、金属の様には非局在にもならず、遅く電荷が揺らぐ状態(一種の不良金属)である。つまりCOと不良金属の境界では、複数の等価な電荷配列(例: I,N,I,NとN,I,N,I)の間で揺らぐ状態と、格子の変形を伴って特定の配列が最安定になる状態を区分していると考えられる。従って、相境界を高温側に持ってゆくと、両者の区分ができない状態(臨界点)の出現が予想される。 β'' -(ET)₄Pt(CN)₄·H₂Oは図2においてちょうど相境界にある。もし、この物質で相分離現象が観測されれば、臨界点の存在を明らかにできると考え、これを可視化することを計画した。



【実験】 相分離しているかどうかを確かめるため、結晶表面で電子状態の異なる領域が共存するのかを、赤外顕微反射分光法にて検証した。この目的を果たすためには、高空間分解能でかつ高輝度の赤外光を用いる必要があるので、SPring8のBL43IRの光源を用いた。XYステージを10 μ mごと動かすことで、赤外光の反射スペクトルのマッピング測定ができる。なお、シグナルの積算回数は100回であり、伝導方向に偏光した光を照射した、波数分解能は分子内振動まで見る必要があるので4cm⁻¹

とした。フロー式クライオスタットを用い、窓材には BaF₂ を用い、冷却速度は 1 K/min 以下を保った。5 K まで冷却してから、マッピングを行った。なお、この物質は弱圧下超伝導体である。しかし、圧力下では相図の右側に移行するため、CO 領域のスペクトルが観測されない可能性がある。そのため、測定は常圧にて行った。

【結果と考察】 β⁻-(ET)₄Pt(CN)₄·H₂O の結晶表面を 3.68 × 10⁴ μm² (368 点) にわたってマッピング測定を行った。大きく分けて 2 種類のスペクトルが得られ、その代表的なスペクトルは図 3 の青線と赤線のようになる。両者の領域を可視化した結果を図中に挿入している。青色では 2200 cm⁻¹ を中心にしてブロードな電子遷移 (中赤外遷移) が見られる。その一方で、赤色のスペクトルでは中赤外遷移は低波数側に向かってシフトしていることが分かる。このことは青の領域では、赤い領域よりも、電荷移動に高いエネルギーが必要であり、本質的に絶縁体であることを意味している。面白いことに、両者の違いは、分子振動にまで表れている。ET 分子の二重結合の伸縮モードの中でも ν₃ モード (図 4) は e-mv 結合による摂動を強く受けるため、電荷の局在性に対して強力なプローブとなる。青色のスペクトルでは線幅が狭いのにに対し、赤のスペクトルでの線幅は広い。青色の領域で線幅が狭いのは、電荷が局在しているため、ν₃ モードが e-mv 結合による大きな摂動を受けることができないためである。この結果は中赤外遷移の観測と符合する。一方、赤色のスペクトルでの ν₃ モードの広い線幅は、青に比べて電荷移動と結合しやすいことを意味していて、事実中赤外遷移の低波数シフトと符合する。従って図 3 の挿入図の青色領域は電荷整列状態を、赤色は電荷が揺らぎやすい状態を示し、相分離が起こったと言える。この測定事実は、相図の低温部では超伝導相と CO 相の間に電荷が揺らぐ状態が介在することを示唆している。この実験事実は同時に、有機超伝導近傍の臨界現象において、電荷や格子が重要な役割を果たしているということを示唆している。

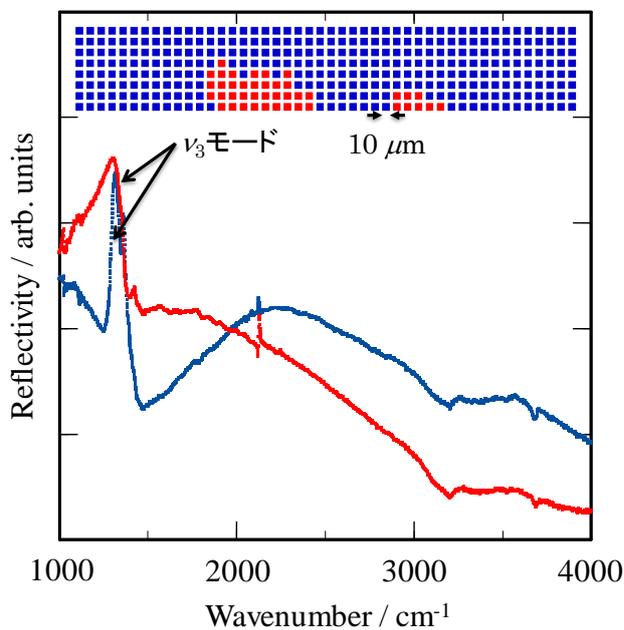


図 3 マッピング測定で現れた 2 種類の代表的なスペクトル。結晶表面をスキャンした結果を上段に載せてある。

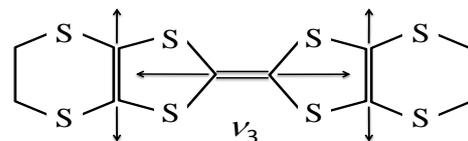


図 4 ET 分子の ν₃ モードの概略。

【参考文献】

[1] H. Mori, I. Hirabayashi, S. Tanaka, T. Mori, Y. Maruyama, and H. Inokuchi, *Solid State Commun.* **80** (1991), p411.
 [2] N. Yoneyama, T. Sakaki, N. Kobayashi, Y. Ikemoto, and H. Kimura, *Phys. Rev. B* **72**, 214519 (2005).

