

β'' -(ET)₄[Ga(C₂O₄)₃](H₃O)PhNO₂ の空間不均一性(阪大院・理¹, JASRI/SPring-8², 兵庫県立大院・理³, ロンドン大学⁴)○吉元 諒¹, 山本 貴¹, 中澤 康浩¹,森脇 太郎², 池本 夕佳², 坏 広樹³, 坏(佐藤) あかね³, Peter Day⁴

【序】有機物の超伝導状態の知見を得るためには、磁性だけでなく、電荷や格子の状態を知ることも重要である。しかしながら、これらに注目した研究はあまり行われていない。これまでに我々は、電荷の状態を調べるため、 β'' -型 ET 塩を用いた一連の研究を行ってきた。図1の結晶構造に示すように、積層方向の重なり積分が小さく、垂直方向では大きい(最大伝導方向)。一方、分子間のクーロン斥力は積層方向で大きい。 β'' -型 ET 塩は、図2の温度-圧力相図(温度-電荷量の差の相図)に示すように、絶縁体-超伝導-金属へと転移する[1][2]。この電荷が局在(非局在)する度合いは、積層方向の分子間クーロン斥力に依存する[3]。絶縁体-超伝導転移の近傍では、電荷が「時間的」に揺らいでいることが実験で示されている。一方で、電荷整列状態と超伝導相は一次転移で隔てられているのであれば、「空間的」不均一性も同時に示唆される。そこで、相境界近傍にある幾つかの物質の空間的不均一性を検証する一連の研究を計画した。本研究では、常圧超伝導体である β'' -(ET)₄[Ga(C₂O₄)₃](H₃O)PhNO₂ を中心に報告する。

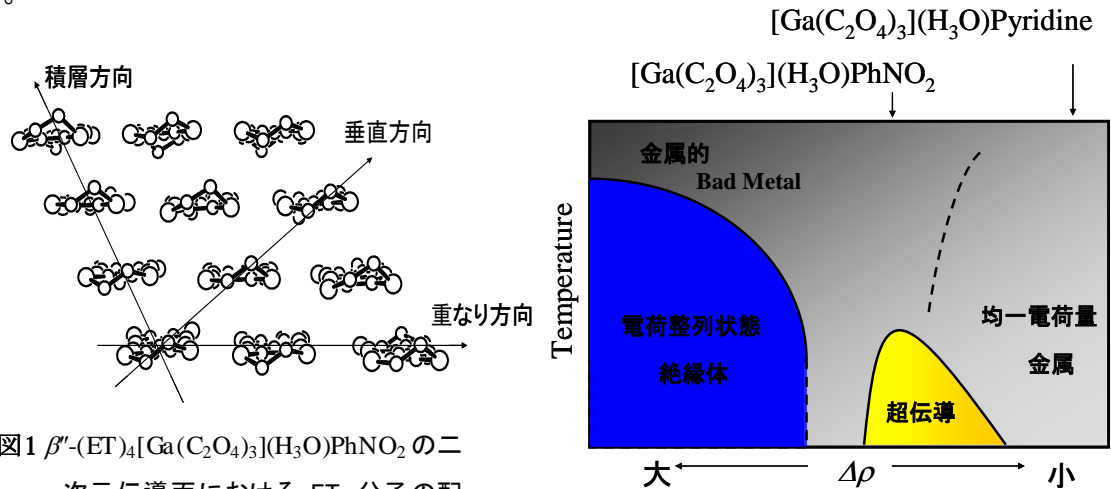


図1 β'' -(ET)₄[Ga(C₂O₄)₃](H₃O)PhNO₂ の二次元伝導面における ET 分子の配列様式。

図2 β'' -ET 塩の「温度-電荷量差の相図」における表題物質の位置付け。

【実験】 β'' -(ET)₄[Ga(C₂O₄)₃](H₃O)PhNO₂ を赤外顕微分光法で測定した。SPring-8 BL-43IR の赤外反射顕微鏡は、空間分解能 10 μ m なので、小さい試料の測定やマッピング測定に適している。5Kでの測定を行うため、試料と金ミラーをフロー式クライオスタットに入れ、1K/分未満のペースで冷却した。窓材には BaF₂ を用いた。クライオスタットをステージに載せることで、マッピング測定を行った。偏光方向は、最大伝導方向である垂直方向(図1)に合わせた。波数分解能は 4cm⁻¹、各点のスキャン数は 100~200scan である。各点のスペクトルを金ミラーのスペクトルで割ることで、試料の暫定的反射率を得ることが出来る。

【結果と考察】図4に示すように、同一の結晶内で大別して2種類のスペクトルが得られた。緑色のスペ

クトルは青色に比べ、金属に特有なドルーデ型に近い形状をしている(注:典型的なドルーデ型とは限らない)。一方、青色のスペクトルでは、低波数で反射率が落ち込んでいる。1200 cm^{-1} のピーク構造は、電子-分子内振動(e-mv)相互作用のため、赤外活性になった ν_3 モードであり、格子や電荷が関連した何らかの秩序構造が形成されつつあることを示唆している。緑と青のスペクトルを示した領域を色分けすると、図5のようになり、それぞれが、比較的大きな領域であることが見て取れる。

ところで、 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br に関して、既に相分離が報告されている[4]。 κ -型 ET 塩の場合、超伝導に隣接している絶縁相は反強磁性であり、 β' -型 ET 塩とは異なる。それにも関わらず、どちらの系統でも ν_3 モードに関する空間的不均一性が観測されたことになる。この結果は、どちらの系統の超伝導転移でも、電荷や格子の役割が無視できないことを示唆する結果として興味深い。当日は、 β' -(ET)₄[Ga(C₂O₄)₃](H₃O)Pyridine のマッピング測定の結果も発表する予定である。

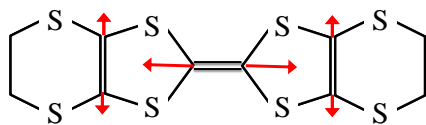


図3 ν_3 モードの振動形の概略

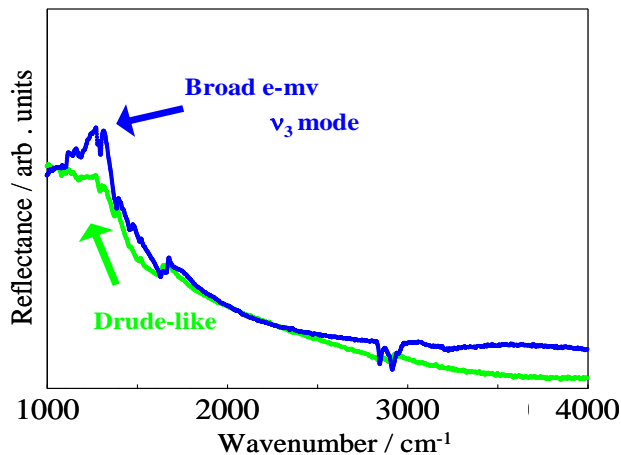


図4 β' -(ET)₄[Ga(C₂O₄)₃](H₃O)PhNO₂ の同一結晶内の赤外反射スペクトル。



図5 β' -(ET)₄[Ga(C₂O₄)₃](H₃O)PhNO₂ のマッピングデータ(mesh=10 μm)。緑と青は図4に対応している。青緑の部分は両者の中間的挙動を意味する。

【参考文献】

- [1] H. Akutsu, A. A-Sato, S. S. Turner, D. L. Pevelen, P. Day, V. Laukhin, A. K. Klehe, J. Singleton, D. A. Tocher, M. R. Probert, and J. A. Howard, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12430 (2002).
- [2] A. F. Bangura, A. I. Coldea, J. Singleton, A. Ardavan, A. Akutsu-Sato, H. Akutsu, S. S. Turner, P. Day, T. Yamamoto, and K. Yakushi, *Phys. Rev. B* **72**, 014543 (2005).
- [3] T. Yamamoto, H. M. Yamamoto, R. Kato, M. Uruichi, K. Yakushi, H. Akutsu, A. Sato-Akutsu, A. Kawamoto, S. S. Turner, and P. Day, *Phys. Rev. B* **77**, 205120 (2008).
- [4] N. Yoneyama, T. Sasaki, N. Kobayashi, Y. Ikemoto, and H. Kimura, *Phys. Rev. B* **72**, 214519 (2005).