

モット転移近傍の分子性導体に対する静電キャリアドーピング

(理研*, 東工大**, JST さきがけ***, 阪大基礎工****)

○須田理行*, 山本浩史*****, 川相義高****, 加藤礼三*

【序】

分子性導体 κ -(BEDT-TTF)₂[N(CN)₂]Cl (κ -Cl)はバンド幅とオンサイトクーロン反発が拮抗するため強相関系に属する。通常、強相関分子性導体の電子状態はその柔軟性を生かした圧力印加によるバンド幅制御によってコントロールされ、 κ -Clは低温でバンド幅制御型のモット転移を起こす。一方で、同じ強相関系に属する銅酸化物は、ケミカルドーピングによりバンドフィリング制御型のモット転移を起こし、超伝導へと転移することが知られるが、分子性導体においてはランダムポテンシャルによる影響などからケミカルドーピングは困難である。こうした観点から、分子性導体に対するフィリング制御の手段として電界効果トランジスタ(FET)構造を利用した静電キャリアドーピングが近年注目されている。これまで、我々は電解成長させた有機モット絶縁体である薄片状単結晶を直接基板に張り付ける方法を考案し、得られたデバイスにおける電界効果測定から、電界によるモット転移が誘起されることを見出した。¹

本研究では、 κ -Clの薄片状単結晶デバイスに対し、モット転移近傍の電子状態を選択しての電界効果測定を目的とした。これを実現するため、フレキシブルな基板の湾曲による歪み効果とFET構造による電界効果を併用することで、分子性導体のバンド幅とバンドフィリングを同時かつ連続的に制御可能なシステムを構築し、実際に、モット転移近傍の κ -Clに対する静電キャリアドーピングに成功したので報告する。

【実験】

κ -Cl薄片状単結晶は電気分解により成長させた。この結晶を2-propanol中にて、ゲート電極(Au: 50 nm)及び絶縁膜(Parylene: 400 nm)を被覆したポリエチレンナフタレート基板上に載せ、溶液から基板を引き上げた後に乾燥させることで、基板上に貼り付けた。伝導度はカーボンペーストを用いた4端子法により測定し、 κ -Cl結晶への歪みは、基板の裏面からナノポジショナーによって圧力を与え、基板を湾曲させることにより印加した(Fig. 1)。なお、歪みの値は positioner movement P (μm)によって定義した。

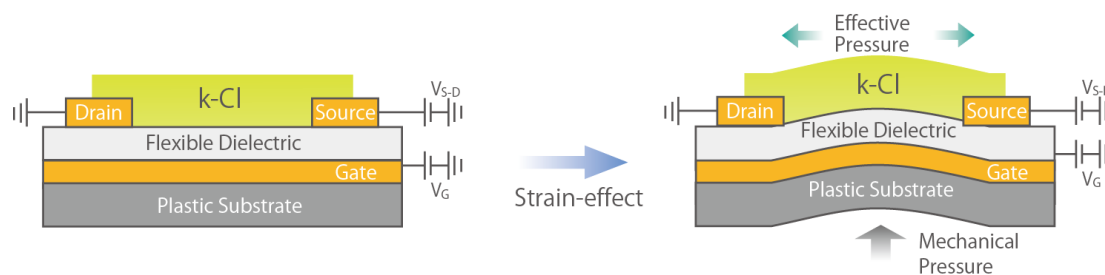


Fig. 1 Schematic Illustration for Strain-effect in κ -Cl-FET device.

【結果・考察】

基板上的 κ -Cl はバルク(モット絶縁体)と異なり、約 12 K で超伝導へと転移した。これは基板と結晶との熱収縮率の差により、冷却過程で基板から結晶に実効的な圧力が与えられたためであると考えられる。この κ -Cl に 50 K にて歪みを印加した際の抵抗値の温度依存性変化を Fig.2 に示す。歪みの印加に伴い抵抗値は次第に上昇し、初期状態の超伝導からリエントラント転移を経て絶縁体へと歪み誘起相転移を示した。この結果は、 κ -Cl の圧力誘起モット転移とも良い一致を示しており、本システムにおける歪み誘起相転移が、歪みの印加に伴う結晶への実効的な負圧によるバンド幅制御型モット転移であることを示唆している。

続いて、歪み印加下においてゲート電圧を印加し、抵抗値の変化を測定した。いずれの歪み、温度の条件下においてもデバイスは n 型の FET 動作を示した。絶縁相である $P = 400$, 12 K において約 1 桁の ON/OFF 比、 $0.24 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のデバイス移動度を得た(Fig 3 左図)。また、興味深いことに本デバイスでは超伝導相(パーコレート)においても電界効果が観測され(Fig.3 右図)、 $P = 350$, 12 K において、ON/OFF 比は 10 % 程度ながら、 $286 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の非常に高いデバイス移動度を得た。この超伝導相における電界効果及び高い移動度は、モット転移過程において生じた超伝導相中の部分的絶縁相に対するキャリア注入により、超伝導(もしくは金属)相のフラクションが増加したことによるものと推察されるが、詳細は当日の講演にて報告する予定である。また、以上の結果は、電界誘起超伝導への糸口という意味からも興味深いものであると考えられる。

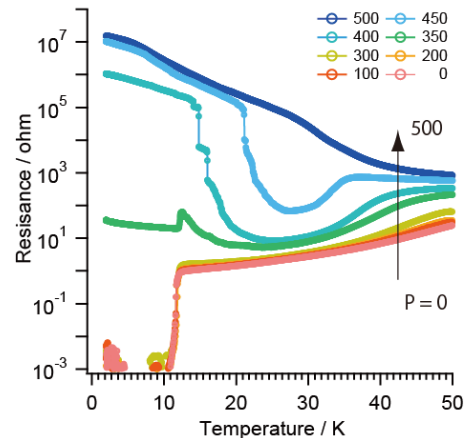


Fig. 2 T -dependence of resistance for κ -Cl-device with various strains.

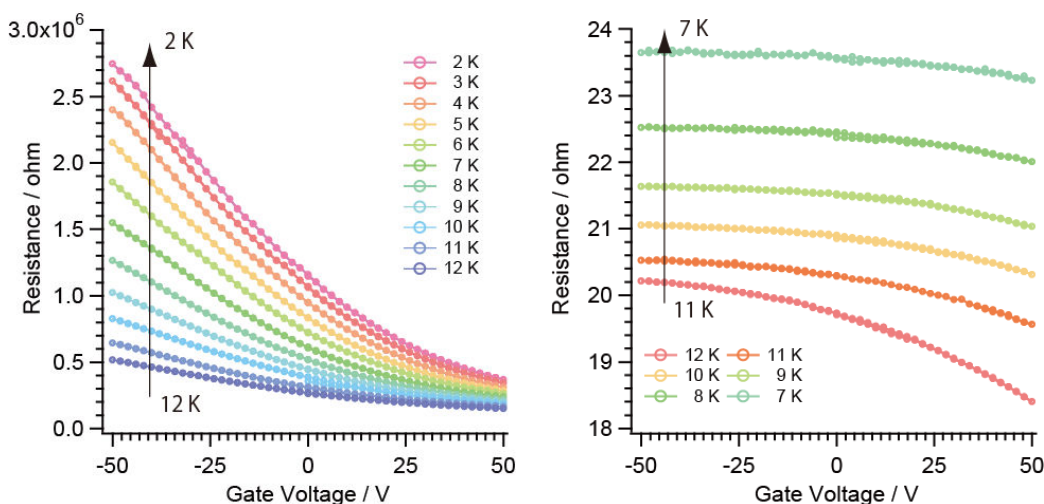


Fig. 3 FET characteristics for κ -Cl-device with $P = 400$ (left) and 350 (right).

(東工大理工¹、物構研²、物材機構³、アルゴン国立研⁴)○川本正¹、森健彦¹、中尾朗子²、村上洋一²、宇治 進也³、John A. Schlueter⁴

1994年に米国のSchlueterらによって開発された(BEDT-TTF)₂M(CF₃)₄(TCE) ($M = \text{Cu, Ag, Au}$; TCE = 1,1,2-trichloroethane)には、 T_c が10 K級の針状結晶と T_c が4 K程度の板状結晶が存在することが報告されている[1,2]。板状結晶は κ 型構造であることが結晶構造解析により確定しているため κ_L と表記される。一方、針状結晶の構造は確定されておらず、格子定数から κ 型と類推されているだけであった。我々は、高 T_c 相の構造を決めるべく、放射光を用いたX線結晶構造解析を行った。結晶溶媒であるTCEが抜け易い物質であり高真空状態にすることができないため、通常の冷凍機を用いた低温X線回折実験は行えない。そこで、高エネルギー加速器研究機構放射光施設(PF)のBL-8AにてHeガス吹き付け冷却装置を用いて66 Kの低温で回折データ収集を行った。

結晶学データは、単斜晶、 $P2_1/n$ 、 $a = 8.4013(2) \text{ \AA}$ 、 $b = 13.1846(2) \text{ \AA}$ 、 $c = 75.3636(7) \text{ \AA}$ 、 $\beta = 90.1090(13)^\circ$ 、 $V = 8347.8(2) \text{ \AA}^3$ 、 $Z = 8$ であり、独立な分子はドナー4分子、アニオン2分子、トリクロロエタン2分子である[3]。この晶型と格子定数は、1995年に米国のSchlueterらがツインの結晶に指数付けをして見積もったとされる値とほぼ同じである[4]。単位胞は4枚の伝導シートを含んでおり、 κ 型と δ 型の伝導シートがアニオン層をはさんで交互に積層した構造である(図1(a))。これまで δ 型として報告されている物質は、全て低温で絶縁化することが知られている。BEDT-TTF分子の結合距離から電荷移動量を見積もると、 δ 層では0.97(7)と0.30(7)が得られ、電荷秩序状態を示唆している。従って、 κ 層だけが超伝導を担う、 δ 層とアニオン層という極めて厚い絶縁層によって隔てられた2次元性の強い超伝導体であることが推測される。一方、 κ 層での電荷移動量は2分子とも0.3(1)と0.5からずれた値が得られるが、全電荷移動量は1.9(2)と化学組成からの要求値(2)とほとんど一致する。したがって、バンド充填率が従来と異なる κ 層が形成されている可能性がある。

最近、我々とは独立に高 T_c 相の結晶構造解析が報告されたが[5]、我々の結果とは異なる晶型(三斜晶)と格子定数である。特に、単位胞の体積は半分であり、伝導シートは2枚(κ 層と α' 層が交互)しか入らない。我々の構造では κ 層の分子の傾きは1層ごとに逆になるが、彼らの報告では全て同方向である。また、 α' 層は電荷秩序状態(0.9(2)と0.1(2))にあり、 κ 層では2分子とも0.55(12)価であると報告されている。発表された論文では、用いた試料は針状の結晶とされている。このことから、高 T_c 相には2種類の物質が存在すると考えられる。高 T_c 相の発見当時に、交流磁化率や共鳴周波数シフトの温度依存性にて2段階の超伝導転移と思われる振る舞い(9.4 Kと11.1 K)が報告されている[2]。したがって、2種類の高 T_c 相が存在する可能性がある。

そこで、 κ - δ 相と κ - α' 相をX線振動写真で分別した試料の磁気トルクを同時に測定した。図1(b)に示すように、 T_c の違いが明瞭に現れている。 κ - δ 相は $T_c = 10.5 \text{ K}$ 、 κ - α'

相は $T_c = 8.8$ K と見積もられる。超伝導に特徴的な磁気トルクの角度依存性は、 κ - δ 相が 11.0 K 以下で、 κ - α' 相が 9.5 K 以下で観測される。これらは、Schlueter らが周波数シフト測定から見出した 2 つの超伝導転移温度と一致する。

高 T_c 相における 2 段階の超伝導転移は $\text{Ag}(\text{CF}_3)_4$ 塩でのみ観測されており、他の金属 (Cu と Au) の高 T_c 相は 1 段階の超伝導転移が観測されている。したがって、 $\text{Cu}(\text{CF}_3)_4$ 塩は $T_c = 9.2$ K が $\text{Au}(\text{CF}_3)_4$ 塩は $T_c = 10.4$ K が報告されていることから、 $\text{Cu}(\text{CF}_3)_4$ 塩は κ - α' 型であり $\text{Au}(\text{CF}_3)_4$ 塩は κ - δ 型であると推測される。

κ - α' 型の $\text{Ag}(\text{CF}_3)_4$ 塩に関しては、de Haas-van Alphen 振動により κ 層に特有のフェルミ面が確定した (図 1(c))。フェルミ面の断面積から 1 分子当りの平均電荷移動量は 0.5 となり、ドナー分子の結合距離から見積もられた値と一致する。量子振動の結果は、超伝導が κ 層でのみ発現し、 α' 層は電荷秩序状態にあることと矛盾しない。

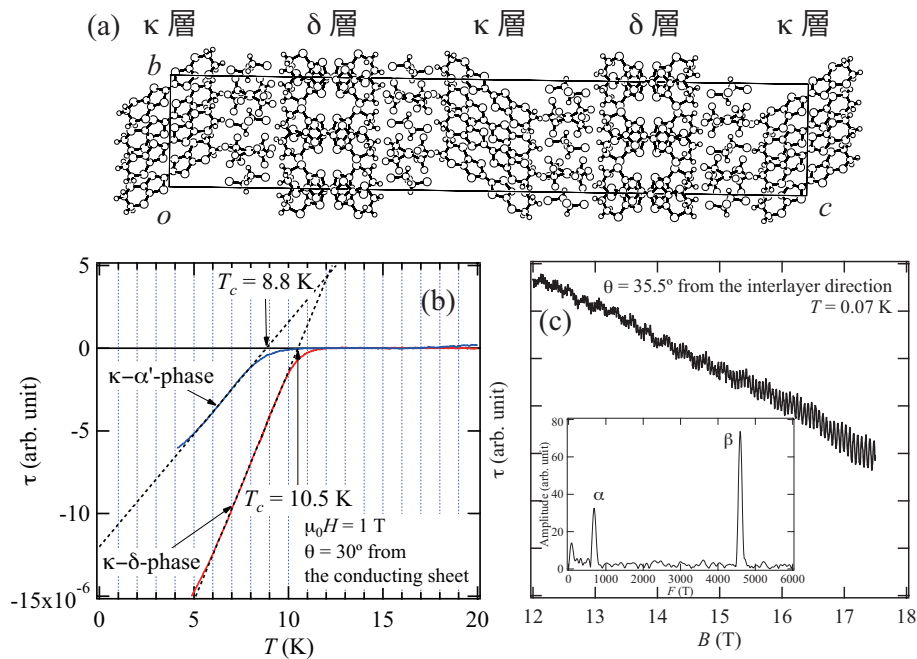


図 1: (a) 結晶構造 (b) 磁気トルクの温度依存性 (c) de Haas-van Alphen 振動

[1] J. A. Schlueter *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **190-192**, 781 (1999). [2] J. A. Schlueter *et al.*, *Physica C*. **230**, 379 (1994). [3] 川本ら, 日本物理学会 2010 年秋季大会 23pRB-10. [4] J. A. Schlueter *et al.*, *Adv. Mater.* **7**, 634 (1995). [5] J. A. Schlueter *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 16308 (2010).

有機超伝導体 β' -型 BEDT-TTF 塩の電荷に起因する空間不均一性(阪大院理¹, JASRI², 兵庫県立大院理³, Surrey 大学⁴, London 大学⁵)○村岡 佑樹¹, 山本 貴¹, 中澤 康浩¹, 森脇 太郎², 池本 夕佳², 坪 広樹³,
坪 (佐藤) あかね³, S. S. Turner⁴, P. Day⁵

【序】有機物の超伝導現象には電荷揺らぎの寄与が示唆され、実際に幾つかの物質が報告されている。この超伝導現象を理解するうえで、 β' -BEDT-TTF 塩は良いモデル物質である。何故なら、超伝導体、絶縁体、金属、不良金属（温度にあまり依存しない高い伝導性）など、全ての伝導状態が常圧で揃っているためである。図1は分光学的な手法で得た β' -塩の相図である[1]。電荷整列絶縁相と超伝導相の相境界近傍の知見を得ることは、超伝導状態を理解するうえで極めて重要である。

前回の分子科学討論会では、相境界近傍の物質で中赤外遷移（一種の電荷移動遷移）が同一の結晶内で異なること（相分離）を報告した。この測定では光学窓材に BaF₂ を用いたため、1500 cm⁻¹ 以下の分子内振動の正確な情報が得られなかった。今回は、窓材を変更し、中赤外領域全体に渡る測定を行った。この結果を基に、中赤外遷移と分子内振動の双方の立場から議論を行う。

【実験】相境界近傍の相分離を調べるため超高空間分解能での赤外反射スペクトル測定を行った。光源には Spring-8・BL43IR の高輝度放射光を用いた。空間分解能は回折限界に迫る 10 μm である。波数分解能は 4 cm⁻¹ である。試料をのせた XY ステージを 10 μm 毎に動かし、マッピング測定を行った[2]。測定試料は相境界近傍に位置する圧力下超伝導体 β' -(BEDT-TTF)₄Pt(CN)₄·H₂O (Pt-塩、[3]) である。また、比較のために電荷整列絶縁体 β' -(BEDT-TTF)₄Ni(CN)₄·H₂O (Ni-塩) 及び超伝導体 β' -(BEDT-TTF)₄Ga(ox)₂·PhNO₂ (Ga(ox)₂-塩) の測定も行った。フロー式クライオスタットに試料をのせ、冷却速度は 1 K/min 以下を保ち、測定温度は 5 K とした。窓材には BaF₂ ではなく KBr を用いた。

【結果】図2に代表的なスペクトル2種を示す。青色のスペクトル (A) では約 2500 cm⁻¹ を中心

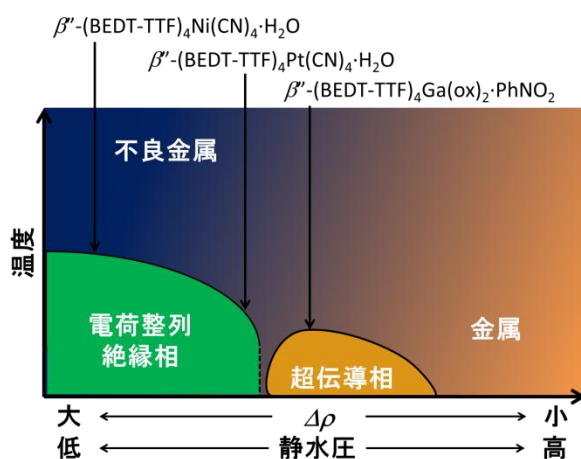


図1 分光学的な手法で得た β' -塩の相図。 $\Delta\rho$ は BEDT-TTF 分子同士の時間平均電荷量の差（電荷揺らぎの程度）を表している。

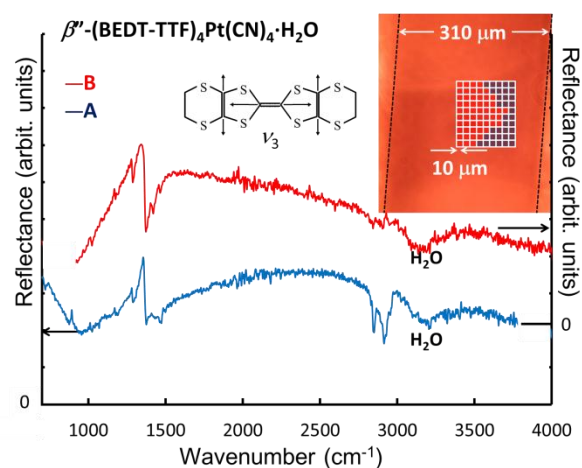


図2 β' -(BEDT-TTF)₄Pt(CN)₄·H₂O のマッピング測定で得た2種類の代表的なスペクトル。結晶表面をスキャンした結果を結晶の写真に合わせて張り付けてある。

とした中赤外遷移が観測された。一方、赤色のスペクトル (B) では中赤外遷移は約 1500 cm^{-1} に観測された。A の中赤外遷移のエネルギーが B よりも高いので、A の方が電荷の局在性が高いと考えられる。A と B で結晶表面を塗り分けたものを図 2 の右上に示した。

次に 1200 cm^{-1} 付近の分子内振動について述べる。この線幅の広い分子内振動は ν_3 モードに属し、本来はラマン活性である。ところが複数の BEDT-TTF 分子からなる繰り返し単位を考えた場合、分子同士が逆位相に振動すれば、赤外活性となる。このとき電荷の移動を伴い、線幅が広がるので、電荷の局在・非局在と線幅が対応する。狭い線幅の A は分子間で電荷の局在性が高く、広い線幅の B は非局在に近いことを意味する。この線幅の相違は中赤外遷移の相違と対応付けられる。従って、中赤外遷移と分子内振動双方の立場から相分離が確定した。

比較のために、安定した電荷整列絶縁体である Ni-塩と、常圧超伝導体である $\text{Ga}(\text{ox})_2$ -塩についても同様な測定を行った。しかし、両者とも、中赤外遷移・分子内振動ともに、Pt-塩ほど顕著な違いは現れなかった。

【考察】これらの物質はいずれも BEDT-TTF 分子が 4 分子で繰り返し単位を構成しており、その中に 2 つの正電荷が存在している。各塩の電荷配列パターンと安定性についてのエネルギーダイアグラムを図 3 に示した。Ni-塩 (図 3 左) は、ミクロな立場では、どちらか一方の配列が安定になり、電荷整列絶縁体となる (但し、2 種の配列がそれぞれドメインを作ってもよい)。そのため Ni-塩では時間的に配列が固定され、全領域電荷整列するので、一様なスペクトルになる。一方、 $\text{Ga}(\text{ox})_2$ -塩 (図 3 右) は双方の配列のエネルギーが近接し、特定の配列を取らないので、絶えず電荷配列が揺らぐ。この時間的な電荷揺らぎが結晶全体に広がる結果、一様なスペクトルになる。

次に、室温における Pt-塩に関しては図 3 中央に示す。系の温度が高い場合は、双方の配置を行き来できる。しかし、低温では図 3 の左か右のどちらかの状態を取る方が安定になるため、相分離を起こしたと考えられる。このことは、電荷揺らぎ相 (超伝導相) と電荷整列絶縁相が一次転移の壁によって隔てられていることを示唆している。そのため、 β' -塩では電荷整列絶縁相ではなく、電荷揺らぎ相が超伝導相と直接関与していることが考えられる。

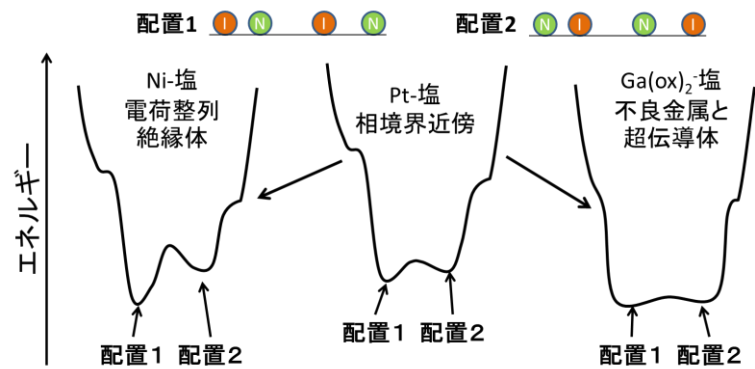


図 3 BEDT-TTF 分子の繰り返し単位中の電荷配列パターンと各塩の配置パターンによる安定性を示した概略図。

【参考文献】

- [1] T. Yamamoto, H. M. Yamamoto, R. Kato, M. Uruichi, K. Yakushi, H. Akutsu, A. S- Akutsu, S. S. Turner, and P. Day, *Phys. Rev. B* **77** 205120 (2008).
- [2] κ' -型 BEDT-TTF 塩で行った例が N. Yoneyama, T. Sasaki, N. Kobayashi, Y. Ikemoto, and T. Moriwaki, *Phys. Rev. B* **72** 214519 (2005).にある。
- [3] H. Mori, I. Hirabayashi, S. Tanaka, T. Mori, Y. Maruyama, and H. Inokuchi, *Solid State Commun.* **80** (1991), p411.

1C16 時間分解分光法による有機磁性超伝導体 BETS 塩の電荷担体緩和挙動の観察

○内藤俊雄、松尾早織、稲辺保、戸田泰則（愛媛大・院理工、北大・院理、北大・院工）

<序論> 我々は BETS に基づく超伝導体とその関連物質の伝導挙動 (Fig. 1) を支配する要因を明らかにし、超伝導機構の解明に資することを目的として、 κ -、 λ -BETS₂MCl₄ (M = Fe, Ga) の電荷担体の緩和過程を反射型時間分解分光法で観測し、昨年の分子科学討論会 (3P051) で発表した。これらの物質の伝導挙動の違いは結晶構造の違いと局在スピンの有無とで対応がつく部分もある。しかし、磁性も含めた基底状態まで考えると、磁気秩序相、超伝導相の安定性は結晶構造や局在スピンの有無とは必ずしも対応していない。我々の時間分解分光 (8–100 K) の結果から、 κ -型の伝導挙動に対してはフェルミレベル近傍の状態密度 $D(E_F)$ と緩和時間 τ が、 λ -型の伝導挙動に対しては $D(E_F)$ が支配的であると結論された。このように (8 K 以上では) カウンターイオン (MCl₄) に無関係に結晶構造 (κ -、 λ -) によって電荷担体の挙動が分類されたことは、図 1 に示した伝導挙動の結果と合う。しかし、(A)なぜ結晶構造によって上述のような伝導挙動に分類されるのか、また(B)なぜ局在スピンの影響 (π -d 相互作用) が時間分解で直接観測した電荷担体の緩和過程に現れないのかという 2つの問題が残されていた。そこで今回は磁化率測定やバンド計算も行い、時間分解分光の測定結果の解釈を検討した。

<実験> 時間分解分光 (ポンプ光 1160 nm = 1.1 eV ; プローブ光 800 nm = 1.5 eV) の結果を解釈するにはフェルミ準位から上下 1.5 eV 程度の範囲にあるバンド分散を知る必要がある。当該物質のバンド計算は過去に強結合近似によるものが多数発表されているが、すべてこれより狭いエネルギー範囲の情報だけである。またパラメーターの違いによって異なる結果が得られている。そこで今回は 5通りのパラメーターで計算し直し、結果の妥当性を次の 3つの条件で判断しようと試みた。1) バンド分散やフェルミ面の形状が既報の各種実験事実と合う、2) HOMO-LUMO ギャップが BETS 中性分子の溶液の吸収スペクトル (~ 3.83 eV) と矛盾しない、3) ポンプ光に応答するバンド内遷移が可能である。

これらの物質の磁化率に関しては、極低温の測定結果が中心に報告されていた。 λ -型の GaCl₄塩に関しては、報告されている超伝導転移温度 T_c がグループ毎に有意に異なっている。サンプル依存性などが考えられることから、測定方法もいろいろ試しながら磁化率で超伝導転移を観察した。また両 GaCl₄塩で多体効果を見積もるため、より広い温度範囲での常磁性

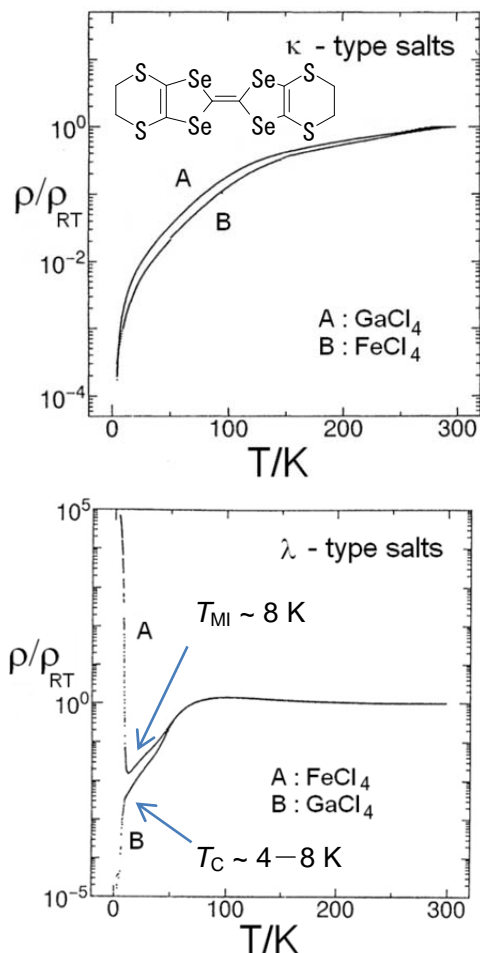


図1 BETS₂MCl₄ の電気抵抗の温度依存性 (上) κ -型、(下) λ -型塩 (A. Kobayashi *et al*, *Chem. Lett.*, 2179 (1993) より一部修正のうえ転載)

磁化率が必要であった。そこで各塩の多結晶(無配向試料)と SQUID (MPMS-XL, MPMS-5S, MPMS-XL7minBXR3) を用い、DC および RSO 方式で 300–2 K において測定した。

＜結果と考察＞ バンド計算では既報のパラメーターの多くが条件 1) を満たしていたが、更に 2) と 3) も同時に満たすパラメーターは見いだせなかった。特に 2) の HOMO-LUMO ギャップは、すべての計算結果においてどれも 3.83 eV より大幅に小さかった。その理由として孤立中性の BETS と電荷移動錯体中の BETS とでは分子構造(平面性)が大きく異なるため、両者の電子状態は比較できないということが考えられる。従って現段階のバンド計算結果を基に定量的な議論を行うことはできない。しかし、定性的な議論は可能で、パラメーターに依存せず、 λ -型の方が κ -型よりも相対的に次元性が強いフェルミ面が得られた。

磁化率の測定結果の一部を図 2 に示す。Fe(III)を含む物質に関しては、概ね過去の報告と定量的に一致した。 κ -および λ -型 GaCl₄ 塩に関しては両者ともほとんど温度に依存しない磁化率を示し、後者は 4 K で Meissner 効果を示した。磁化率でみる限り、 λ -型 GaCl₄ 塩の超伝導転移に試料依存性は認められなかった。

以上の結果を基に各 BETS 塩の電荷担体の挙動を考察すると、次のような仮説がたつ。 λ -BETS₂MCl₄ (M = Fe, Ga) ではコヒーレントフォノンが ~ 50 K 以下で観測され、 κ -BETS₂MCl₄ (M = Fe, Ga) では観測されなかったことも考慮すると、 λ -型の方が κ -型に比して電子-格子相互作用が強く、かつ金属相の安定性が低い(∵ バンド計算から)と考えられる。これは λ -型の方が κ -型に比して金属-絶縁体転移 T_M や T_C が明確に高いことと矛盾しない。次に、残された 2 つの問題(A), (B)を考察する。 λ -型では電荷担体の緩和時間 τ は主に電子-格子相互作用に支配されていると考えられ、この相互作用の強さは構造が変わらない限りほとんど温度に依存しないであろう。実際、観測された τ はほとんど温度に依存しなかった。一般に電気抵抗の温度特性には τ と $D(E_F)$ の両方が効くと考えられるが、 λ -型の場合前者が殆ど温度に依存しなかったため、結果として後者の温度依存性が端的に反映された。一方 κ -型の場合は、通常通り τ と $D(E_F)$ の両方が効く。種々の実験結果から τ の要因となりうる多体効果(電子-格子、電子-電子、 π -d の 3 つの相互作用)はどれも小さく、どれかが支配的にはならないと考えられるため、 τ の温度依存性は上記 3 つの相互作用の温度依存性がすべて反映される。また格子の熱膨張率が大きいという特徴を反映して、 $D(E_F)$ の温度依存性も大きい。この τ , $D(E_F)$ 両者の温度依存性が重なり、 κ -型の電気抵抗の温度特性を形成していると考えられる。このように考えると(A)は説明がつく。(B)は現象のエネルギースケールと観測に用いた摂動のエネルギースケールとの大きな違いに起因すると考えている。電荷担体の緩和過程を直接観測できるレベルの時間分解能をもった測定は、分光学的手段に限られる。しかし本研究で用いた ~ 1 eV の光による摂動(励起)では、 π -d 相互作用はエネルギーが小さすぎて、その有無による緩和挙動の差が観測されなかったと解釈できる。

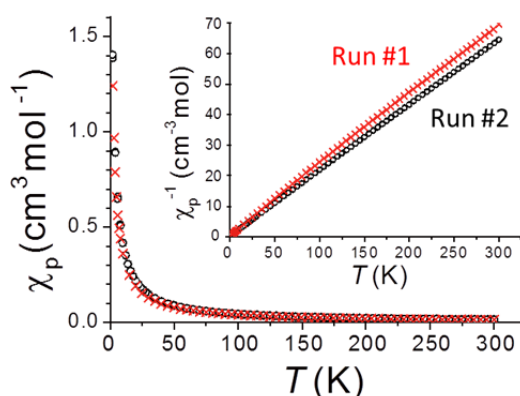


図 2 κ -BETS₂FeCl₄ の磁化率

＜結論＞ 時間分解分光法と磁化率測定、および強結合近似によるバンド計算を併用することにより、 κ -、 λ -BETS₂MCl₄ (M = Fe, Ga) の伝導機構を考察し、各種物性測定データに矛盾しない定性的解釈ができた。

1C17

圧力誘起超伝導体 β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の構造及び伝導性、磁性 (東大物性研¹, 神戸大院理², 高エネルギー加速器研究機構³, 総合科学研究機構⁴)
○ 四竈格久¹, 下川達也¹, 高橋一志², 森初果¹, 熊井玲児³, 中尾朗子⁴, 中尾祐則³, 小林賢介³, 村上洋一³, 木俣基¹, 田島裕之¹, 松林和幸¹, 上床美也¹

【序】

近年、分子性物質において分子の自由度を利用した機能性物質の開発と構造、物性研究が精力的に行われている。我々は分子性結晶の電子相関を系統的に制御するためにドナー分子の化学修飾を行う中で β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ (1)を得た[図 1(a)]。この結晶は常圧下では 90 K で金属-絶縁体転移を起こし、70 K 以下でチェッカーボード型の長距離電荷秩序が成長する[図 1(b)(c)]。また 0.6 kbar の圧力下では $T_C = 4.6$ K で超伝導転移する[2]。チェッカーボード型電荷秩序はサイト間クーロン斥力だけでは説明がつかず、ジメチル基の自由度の重要性が指摘されているが、その起源は明らかになっていない。また圧力-温度相図では超伝導相と電荷秩序相が隣接しているが、電荷揺らぎがどのように超伝導に関係しているかは未解決である。

本研究ではチェッカーボード型電荷秩序の基底状態及び超伝導相との相関を調べることを目的としている。そのために標題物質 β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の単結晶を定電流電解法によって合成したところ、 β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ 結晶の他に同じ組成の多形(2)を得た。本発表では、(1)の基底状態と超伝導転移温度のサンプル依存性を明らかにし、(2)の結晶構造と伝導性、磁性を調べたので報告する。

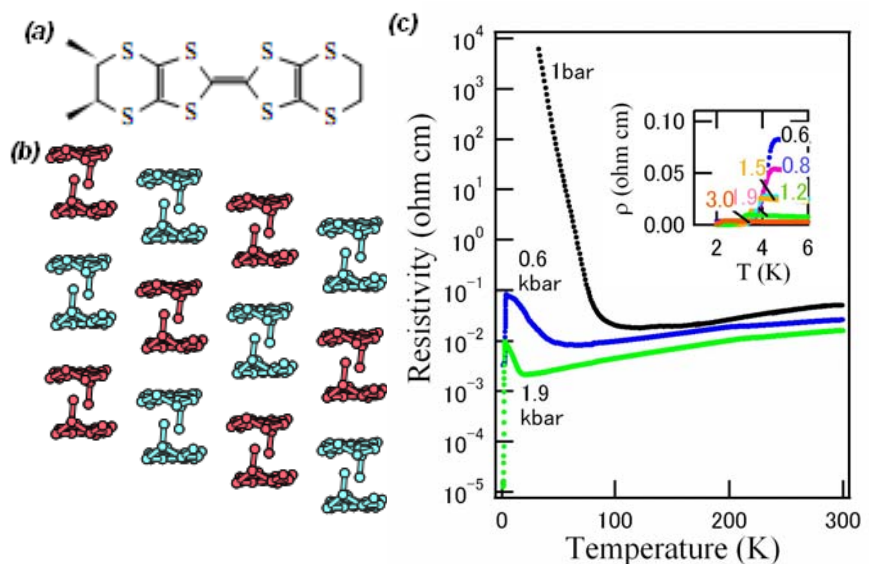


図 1 (a)DMBEDT-TTF の分子構造、 β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の (b)電荷秩序パターン(c)常圧・加圧下における電気抵抗率の温度依存性

【実験】

常圧・加圧下における電気抵抗率測定は、Quantum Design PPMS を使用した。圧力セルは BeCu と NiCrAl の二重セルを用い、圧力媒体は Daphne7373 を用いた。低温での圧力校正には鉛の超伝導転移温度を使用した。また静磁化率の測定には Quantum Design MPMS を使用した。X 線結晶構造解析ではリガク MercuryCCD X 線回折計で反射を収集し Crystal Structure ver.3.8 を用いて解析を行った。

【実験結果及び考察】

β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆について加圧下における電気抵抗率測定を行ったところ、超伝導転移温度に2.7 Kから4.6 Kまでの分布が見られた。 $T_c=2.7$ Kと4.6 Kのサンプルについて25 Kで結晶構造を調べたところチェッカーボード型の電荷秩序を確認した。一方、2 Kまで超伝導を示さないサンプルもあり、そのR値は0.363と大きく、超伝導の有無は結晶性に依存していることがわかった。また図2に示すように常圧、1 T下の静磁化率の測定を行ったところ、70 K付近において長距離電荷秩序化に伴い磁化率の急激な減少が観測された。低温での磁化率の上昇は不純物 ($S=1/2$ で0.91%) であることからチェッカーボード型の電荷秩序を反映して、基底状態はスピンシングレットの状態をとることがわかった。

また多形(2)について常圧下での電気抵抗率を測定したところ、図3(b)に示すように、室温で51 Ω cm、活性化エネルギーは2.9 eVの半導体の挙動を示し、明らかに今まで報告されている β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆とは異なる挙動を示した。200 KにおいてX線結晶構造解析を行ったところ、図3(a)に示すような α' 型の配列を持つ多形であることが判明した。DMBEDT-TTF分子のTTFの部分の結合長から電荷を見積もったところ、200 Kにおいてストライプ型の電荷秩序状態をもつことが明らかになった。またその電荷秩序パターンを反映して、静磁化率はハイゼンベルグ型で最適化された[図3(c)]。今後、アニオンを変えた塩についても検討する予定である。

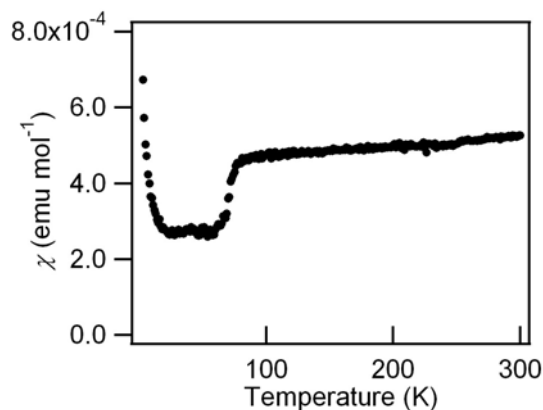


図2 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆の常圧下での静磁化率の温度依存性

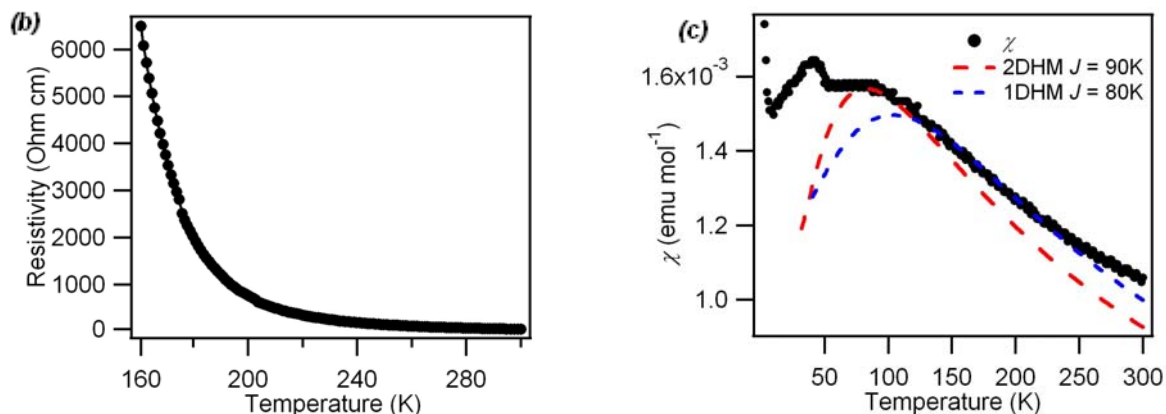


図3 α' -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆の(a)結晶構造、(b)常圧での電気抵抗率及び(c)常圧での静磁化率の温度依存性

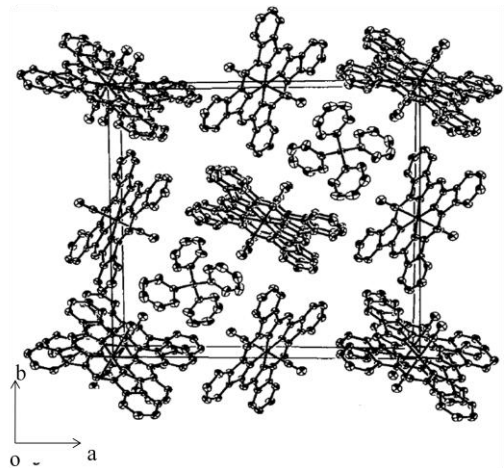
[1] S. Kimura *et al.*, *Chem. Commun.* **2004**, 2454-2455; S. Kimura *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1456 (2006); M. Tanaka *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 024714 (2008).

[2] N. Morinaka *et al.*, *Phys. Rev. B* **80**, 092508 (2009).

鉄フタロシアニン伝導体の電子物性

(東大物性研¹, 北大・理², 熊大・自然³, 大阪大・理⁴)○吉田泰輔¹, 田島裕之¹, 木俣基¹, Derrick Yu²,
内藤俊雄², 稲辺保², 松田真生³, 花咲徳亮⁴

【序】軸配位型鉄フタロシアニン伝導体 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_2]_2$ ($\text{L}=\text{CN}, \text{Cl}, \text{Br}$) は、低温で巨大な負の磁気抵抗を示すことから注目を集めている系である(図1)[1,2]。しかしながら、その発現機構は未だ明らかになっておらず、現在でもその起原の解明への精力的な努力が行われている。CN塩に関しては低温領域での詳細な輸送測定が行われている[3]が、Cl塩やBr塩に関する実験は比較的少ない。そこで今回我々はこの系における巨大負磁気抵抗の起原を系統的に調べる目的で、Cl塩について低温領域での磁気抵抗(電気伝導度)及び電流-電圧特性等の測定を行った。

図1 TPP[Fe(Pc)L₂]₂の結晶構造

【実験】測定はCl塩の針状単結晶を用いてヘリウム雰囲気下で行った。電流値測定は、c軸方向(結晶の伸長方向)に電圧を印加し二端子法により行った。ここで、端子間距離はおよそ100 μm であり、ヒーティングを考慮して上限電力を1nWとしている。磁場の印加には、c軸に垂直な方向に印加されるソレノイド型超伝導磁石(Oxford Instruments: 0~15 T)を用いた。

【結果と考察】

図2は20 K以下の各温度における一定電圧を印加時のコンダクタンスの磁場依存性である。印加電圧は、15 Tにおいて電流値が100 pAとなる値を選んだ。温度の減少に伴い、磁場変化に対するコンダクタンスの変化量は増大している(巨大負磁気抵抗効果)。同様の巨大負磁気抵抗効果が $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{CN}_2]_2$ で発現している。その一方で局在磁気モーメントを持たないコバルトフタロシアニン塩 $\text{TPP}[\text{Co}(\text{Pc})\text{CN}_2]_2$ では巨大負磁気抵抗効果は観測されていない[4]ことから、この効果の起源はフタロシアニン環に局在する π 電子と鉄IIIイオンのd電子の局在磁気モーメントの π -d相互作用に依るものだと考えられる。

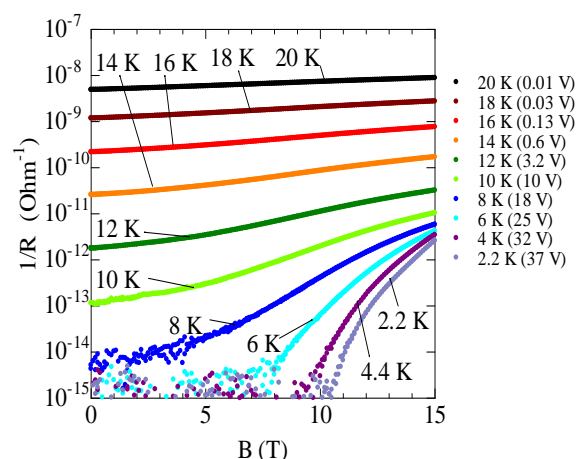


図2 各温度におけるコンダクタンスの磁束密度依存性

20 K 以下の温度領域において低バイアスにおける電流値の温度依存性を測定した結果、アレニウスの法則に従うことがわかった。そこで、活性化エネルギーの磁場依存性を求めたところ、ゼロ磁場で $\Delta_0/k_B \sim 252$ Kであった活性化エネルギーが、15 Tの磁場下では $\Delta_0/k_B \sim 160$ Kに減少していることが判明した。この磁場による活性化エネルギーの変化は、CN 塩と比較すると小さくなっている。

図3は0 T 及び 15 Tにおける電流－電圧特性の温度依存性である。12 K 以下の温度領域において、電流値は電圧に対して非線形となっていることがわかる。そこで、今回の実験では、Poole-Frenkel モデルによりこの非線形伝導の説明を試みた。このモデルでは見かけ上の活性化エネルギー Δ は電場の大きさが増すにつれて減少し、 $\Delta = \Delta_0 - \beta\sqrt{E}$ という形で表される。そのため、電流－電圧特性は

$$I \propto V \exp\left(\frac{\Delta_0 - \beta\sqrt{E}}{k_B T}\right)$$

という形で表される。 $\beta/k_B = 14 \text{ m}^{1/2} \cdot \text{K}/\text{V}^{1/2}$ をとし電流値の温度依存性から求めたそれぞれの Δ_0 の値を用いて、このモデルによる電流－電圧特性のシミュレーションを行った。その結果、8 K 以上の温度領域においてこの解析結果はほぼ実験結果を再現することがわかった。

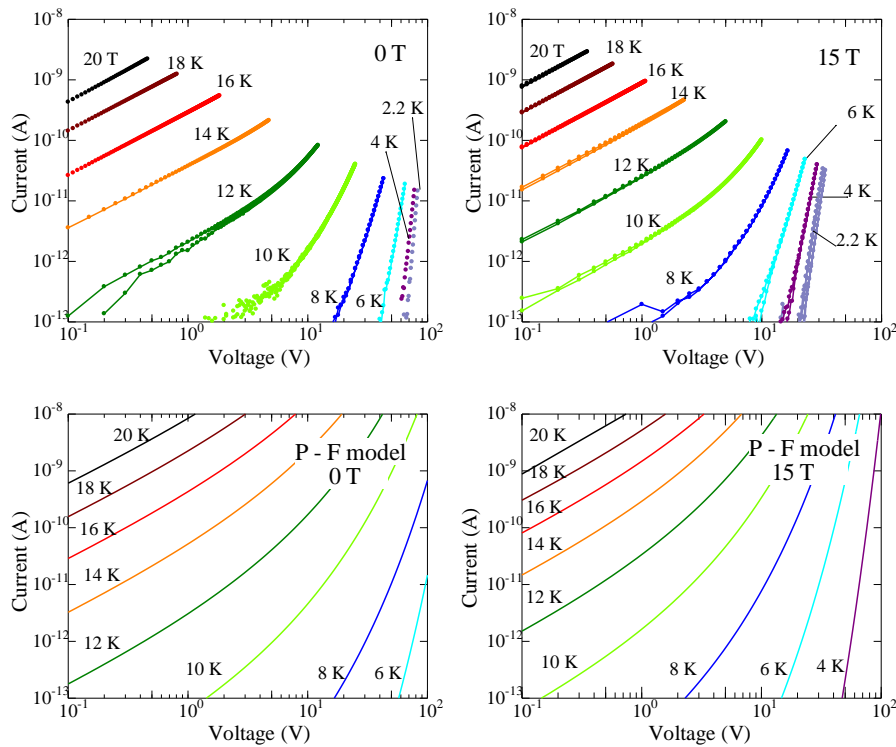


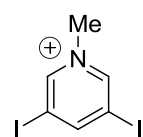
図3 0 T 及び 15 Tにおける電流・電圧曲線の温度依存性（上. 実験 下. 数値計算）

- [1] N. Hanasaki *et al.*, PRB **62** 5839 (2000).
- [2] H. Tajima *et al.*, PRB **80** 024424 (2009).
- [3] M. Kimata *et al.*, PRB **80** 085110 (2009).
- [4] N. Hanasaki *et al.*, JPSJ **75** 104713 (2006).

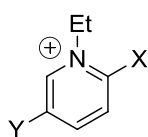
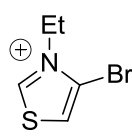
Bi-layer 構造を有する Ni(dmit)₂ アニオンラジカル塩の開発(¹理研、²JST さきがけ、³東工大、⁴東邦大院理)○草本 哲郎¹, 山本 浩史^{1,2,3}, 田嶋 尚也⁴, 大島 勇吾¹,
山下 智史¹, 加藤 礼三¹

【序】我々は近年の研究において、alkyl-dihalopyridinium をカチオンとする Ni(dmit)₂ アニオンラジカル塩が、単一の結晶内に二種類の異なったアニオンラジカル層を有している、すなわち「Bi-layer 系」を構築していることを明らかにした。例えば(Me-3,5-DIP)[Ni(dmit)₂]₂ は二次元遍歴電子系を形成する層と Mott 絶縁化に由来する局在スピン系を形成する層を同一結晶内に有し、一種類のπラジカル (Ni(dmit)₂ アニオンラジカル) が二つの異なった物性 (金属伝導性と局在スピン磁性) を示すユニークな分子性導体である。一方(Et-2,5-DBrP)[Ni(dmit)₂]₂ では、結晶内に存在する二種類のアニオン層が共に Mott 絶縁化状態にある。さらに Et-2,5-DBrP カチオンの 2 位の臭素原子をヨウ素原子に置換したカチオンを含む塩(Et-2I-5BrP)[Ni(dmit)₂]₂ は、(Et-2,5-DBrP)[Ni(dmit)₂]₂ と同様の Bi-layer 構造を有するものの、両塩の低温における磁気挙動は大きく異なることがわかっている。これらの塩では、電子間 (スピン間) に有効な相互作用が働いているものの、極低温部 (< 1 K) においても磁気的な長距離秩序化を示さない。我々はこれが Bi-layer 系の特長の一つであると考えており、このような Bi-layer 系独自の性質の解明、およびそれに基づく新奇な物性の開拓を目指して研究を進めている。

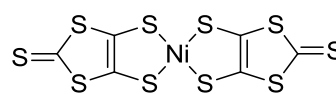
本研究では、Bi-layer 構造を有する新規な Ni(dmit)₂ アニオンラジカル塩の開発を目的として、alkyl-halothiazolium カチオンに注目した。このカチオンは alkyl-dihalopyridinium カチオンよりも分子サイズが小さいことから、結晶内において Ni(dmit)₂ アニオンラジカルがより密に集積されることが予想される。我々は今までの研究結果から、カチオンのハロゲン原子とアニオンの硫黄原子間に働くハロゲン結合が、Bi-layer 構造の形成に重要であることを明らかにしたが、alkyl-halothiazolium を用いた場合、ハロゲン結合のみならず、カチオンのヘテロ 5 員環上の硫黄原子とアニオンの硫黄原子間に働く超分子的相互作用も期待できる。本発表では、Et-4BrT カチオンを有する新規な bi-layer 系アニオンラジカル塩 (Et-4BrT)[Ni(dmit)₂]₂ の構造、物性、および電子状態について報告する。



Me-3,5-DIP

Et-2,5-DBrP: X = Y = Br
Et-2I-5BrP: X = I, Y = Br

Et-4BrT

Ni(dmit)₂

【実験結果および考察】(Et-4BrT)[Ni(dmit)₂]₂は、アセトン中 Et-4BrT·BF₄を支持電解質として(ⁿBu₄N)[Ni(dmit)₂]を室温で電解酸化することにより黒色板状結晶として得られた。

単結晶 X 線構造解析から明らかになった(Et-4BrT)[Ni(dmit)₂]₂ の分子構造および結晶構造をそれぞれ図 1(a)および(b)に示す。[Crystal data for (Et-4BrT)[Ni(dmit)₂]₂: Triclinic, P-1, $a = 6.5660(2)$, $b = 8.4210(4)$, $c = 32.428(2)$ Å, $\alpha = 89.829(6)$, $\beta = 86.613(7)$, $\gamma = 73.639(4)^\circ$, $V = 1717.2(1)$ Å³, $Z = 2$, $R = 0.0295$, $R_w = 0.0570$, $GOF = 0.922$] 単位格子中には結晶学的に独立な二つの Ni(dmit)₂ アニオン(A および B)と一つのカチオンが存在しており、アニオン A、B がそれぞれ独立した層 (A および B 層) を形成していた。アニオン A、B の結合長の比較より、両アニオン共に-0.5 価であると予想された。アニオン A の末端の硫黄原子とカチオンの臭素原子間距離 (3.224(1) Å) は硫黄原子と臭素原子の van der Waals 半径の和 (3.65 Å) よりも短く、有効なハロゲン結合の存在が示唆された。一方アニオン B の末端の硫黄原子とカチオンのヘテロ5員環上の硫黄原子間にも短い原子間距離 (3.485(2) Å および 3.474(2) Å) が見られ、ハロゲン結合と同様のルイス酸-塩基的な相互作用が両硫黄原子間に働いていることが予想された。アニオン A-B 間には原子間距離はみられなかった。

拡張ヒュッケル法による分子軌道計算により各アニオン間の重なり積分を求めた。その結果 A 層ではアニオンが二量体を形成し、二量体が一次元的に相互作用している一方、B 層ではアニオンが二量体を形成しているものの、二量体間に二次元的な相互作用が働いていることが示唆された。強束縛近似バンド計算により各層のバンド構造を計算したところ、A 層では一次元的なフェルミ面が、B 層は二次元的なフェルミ面が算出されたが、両層ともに実効的に half-filled バンドを形成しており、特に狭いバンド幅 (≈ 50 meV) を有する A 層は、Mott 絶縁化状態であることが予想された。

(Et-4BrT)[Ni(dmit)₂]₂ の b 軸方向の電気伝導度を 4 端子法により測定した (図 2)。室温の伝導度は約 2 S cm^{-1} であり、室温から 100 K にかけて半導体的な伝導挙動 ($E_a = 5$ meV) であったが、80 K 以下の温度において電気抵抗の急激な増加が観測された。

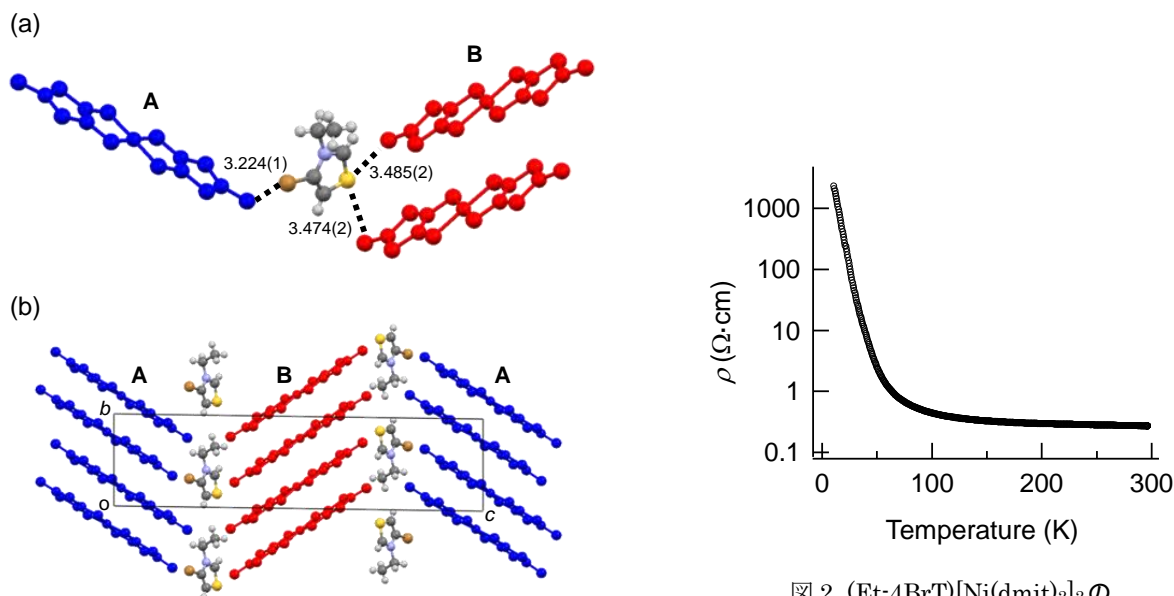


図 1. (Et-4BrT)[Ni(dmit)₂]₂ の(a)分子構造および(b)結晶構造。

点線、数値はそれぞれ原子間接触、距離 (Å) を示す。

図 2. (Et-4BrT)[Ni(dmit)₂]₂ の電気伝導度 (b 軸方向)。

振動分光学的手法による $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ 塩の分析法(阪大院理¹・理科大理工²・理研³・豊田理研⁴)山本 貴¹、中澤 康浩¹、田村 雅史²、加藤 礼三³、薬師 久弥⁴

【序】 $\text{X}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ (X = 対カチオン) は、図1に示すように、二量体化が強く、この二量体が積層構造を示す。二量体間の重なり積分は、積層方向・横方向・斜め方向、それぞれ同程度なので、擬二次元系 (擬三角格子) である。 $\text{X}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ は分子性導体の中でも、多様な基底状態 (二量体内の電荷分裂・二量体毎の電荷分裂・Valence Bond Order・スピン液体・反強磁性・超伝導) を取る。面白いことに、この多様性は、図1の共通した二次元構造から生じる。従って、 $\text{X}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の分子間相互作用の僅かな違いを分析できれば、伝導性を支配する普遍的原理を導出できるはずである。本討論会では、振動分光による $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ 塩の分析法と、その適用結果を報告する[1]。

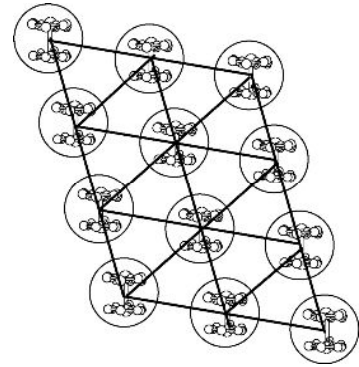


図1: $\text{X}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ における、 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 分子の二次元配列。

【基本的振動モード】 $\text{X}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ は二量体化が極めて強いため、二量体の LUMO(HOMO) は、単量体の HOMO (LUMO) から形成される (準位の逆転)。これらの準位にある分子軌道では、 $\text{C}=\text{C}$ 二重結合の寄与が大きい。従って、 $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動を調べれば、伝導性・磁性に寄与する有用な情報が得られるはずである。まず、単純な二量体を考えると、4種類の $\text{C}=\text{C}$ 伸縮モードが許される (図2)。この4種が基本形である。

【振動モードの特性】 4種の振動モードの特性をまとめる。B(IR)の波数は分子の電荷量を最もよく反映するので、電荷分裂の判定に有用である。A(R)は、二量体毎の電荷を反映する一方、二量体内の個別の電荷には鈍感である。A(R)は本来ラマン活性である。ところが、 $e\text{-mv}$ 相互作用により赤外活性な A(IR)モードとして観測される場合がある。これは、二量体間の相互作用が交替する場合 (4量体形成など) に起こる。つまり、A(IR)の挙動から、二量体間相互作用を評価できる。D(R)は、二量体内相互作用の強さに応じて、低波数シフトを示す。D(R)は二量化度に鋭敏なので、軌道準位にも鋭敏である。従って、D(R)は励起光依存性も示す。C(IR)は、二量体間・二量体内、両方の相互作用の影響を受ける。

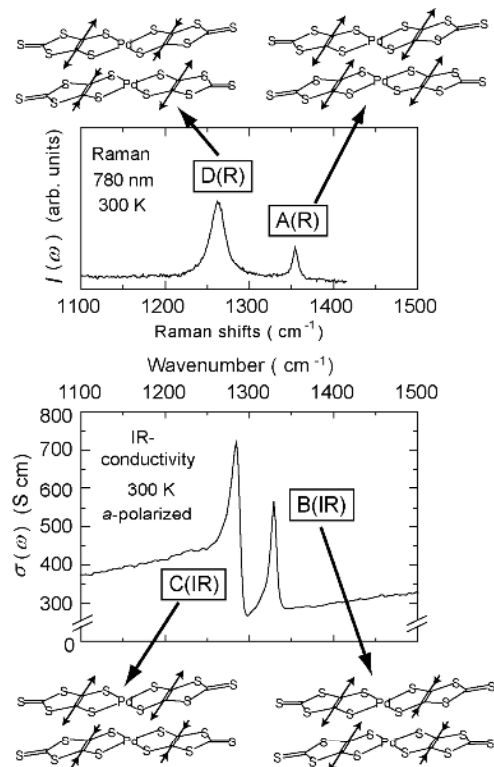


図2: $\text{X} = \text{Et}_2\text{Me}_2\text{P}$ の室温における、ラマン・赤外 (伝導度) スペクトルに観測される。4種の基本的振動形。

【分析例①】 既に低温結晶構造が得られている、 $X=Et_2Me_2Sb$ について記す[2]。この物質は、約 70K 以下で二量体毎の電荷分裂を示す。図 3 に示すように、低温では 2 つの B(IR) (=B(IR)1 と B(IR)2) が観測されるので、イオンの分子と中性的分子が共存している。A(IR)まで A(IR)1 と A(IR)2 に分裂する。これは、二量体そのものがイオンの・中性的であることに対応する。D(R)モードの分裂は、二量体内相互作用 (二量化度) が、イオンの二量体と中性的二量体で異なるためである。二種類の A(IR)が観測されるのは、イオンの二量体と中性的二量体がそれぞれ 4 量体を形成するためである (上段の挿入図)。これらの結果は、構造解析の結果と悉く一致する。

【分析例②: 多様な基底状態】 次に、a) $X=EtMe_3P$ (三斜晶・二量体内電荷分裂)、b) $EtMe_3P$ (単斜晶・Valence Bond Order・弱圧超伝導体)、c) $EtMe_3Sb$ (スピン液体)、d-1)・d-2) $Et_2Me_2P \cdot Me_4P$ (反強磁性体) における違いを述べる。図 4 のスペクトルは、下から上に向かって、縮退が解けて行く様相を呈する。以降、A(IR)の観点から、a)~d)の違いを述べる。A(IR)の強度は、a)では強く、b)ではやや強く、c)では弱くなり、d-1)・d-2)ではほぼ消失する。A(IR)の波数は、a)から c)の順に上昇する。解析の結果、a)では、(電荷分裂と協奏的に) 強固な 4 量体が生じている。b)は、4 量体の揺らぎ (組み換え) が、a)よりも低温まで保持される。c)では、4 量体の組み換えが顕著であり、電荷も Bond もスピンも秩序化できないと考えられる。d-1)・d-2)では、そもそも 4 量体化が起こらず、最もモット絶縁体に近い。このように、A(IR)モードだけでも、基底状態を議論できる、重要なデータを取得できる。

発表当日には、なぜ $X[Pd(dmit)_2]_2$ が 4 量体化を起こしたのか (揺らぐのか)、議論する予定である。D(R)・B(IR)や、近赤外領域の電子遷移についても報告する予定である。

【参考文献】 [1] T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura, T. Fukunaga, R. Kato, and K. Yakushi, J. Phys. Soc. Jpn. 80, 074717 (2011). [2] A. Nakao, R. Kato, J. Phys. Soc. Jpn. 74, 2754 (2005).

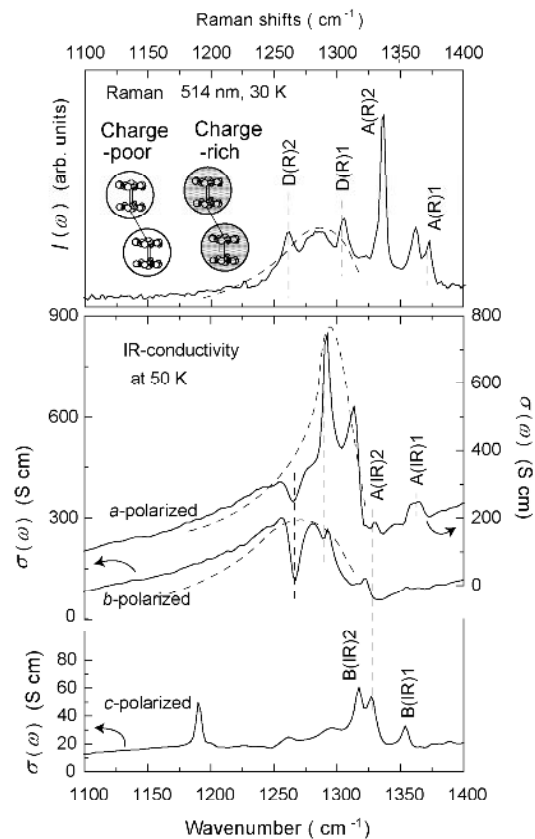


図 3: $X = Et_2Me_2Sb$ の、二量体毎の電荷整列状態における、ラマン・赤外 (伝導度) スペクトル。

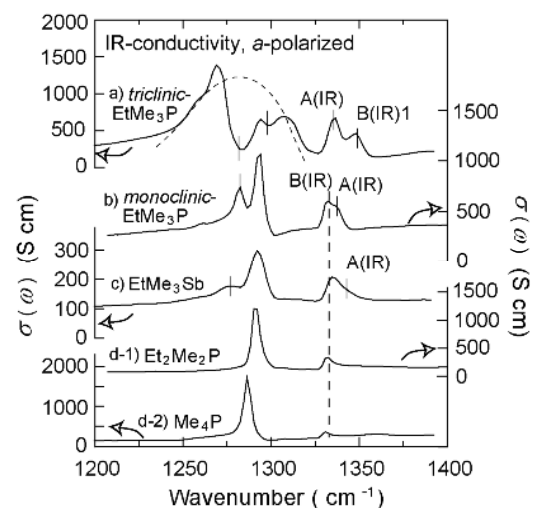


図 4: 様々な基底状態における赤外 (伝導度) スペクトル。最大伝導方向の偏光反射スペクトルから得ている。

単一成分分子性伝導体[M(ddd_t)₂] (M=Ni, Pd)の超高压下での電気的性質

(理研) ○崔 亨波, 加藤 礼三

【序】 約10年前、世界で初めて金属性単一成分からなる分子性伝導体[Ni(tmdt)₂]が発見されてから今まで数多くの研究が展開されてきた。しかし、伝導性の良い単一成分分子性結晶は大きい単結晶の作製が非常に難しく、詳しい物性研究が制限されている。その反面、伝導性の悪い単一成分分子性結晶は比較的大きな結晶を得易いので、絶縁性結晶への超高压印加は、単一成分分子性金属の探索において非常に有効な手段であると考えられる。今回、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて結晶作製が比較的容易である[M(ddd_t)₂](M=Ni, Pd)の単結晶を作成し、21.6 GPaまでの四端子法電気抵抗測定を行い金属化の可能性について検討した。

[結果と考察]

単一成分分子性結晶[M(ddd_t)₂](M=Ni, Pd)の単結晶はテトラブチルアンモニウムの1:1塩からヨウ素酸化法で新しく作成した。表1にまとめた二種類の単結晶の結晶学データを比較してみると、[Ni(ddd_t)₂]と[Pd(ddd_t)₂]は結晶学的に同型であり、Pd錯体の格子が全体的に小さくなっている。超高压下での電気的性質はDACを用いて二種類のサンプルを21.6 GPaまで測定を行った。DACはトップ直径が0.56mmのダイヤモンドアンビルを用い、ガスケットはSUS301或はInconel 625を使用し、圧力媒体はDaphne Oil 7373を用いた。圧力はLambda Visionのルビー蛍光装置を用いて室温においてのルビー蛍光のR₁ラインのシフトを測定する

表 1. [M(ddd_t)₂](M= Ni, Pd)の結晶データ

	[Ni(ddd _t) ₂]	[Pd(ddd _t) ₂]
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
<i>a</i>	18.04(5) Å	17.870(8) Å
<i>b</i>	4.735(12) Å	4.7281(19) Å
<i>c</i>	18.59(5) Å	18.466(9) Å
<i>β</i>	111.56(3)°	111.631(6)°
<i>V</i>	1478(7) Å ³	1450.3(11) Å ³
<i>Z</i>	4	4
<i>R</i>	0.1418	0.031

ことにより決定した。サンプルは約0.13 X 0.03 X 0.02 mm³の大きさにカットし、5μmの金線と金ペイントを用いて4端子を配線して直流法で抵抗測定を行った。また、サンプルの周囲にアルミナとアラルダイドの1:1混合物で薄い膜を作成し、圧力媒体が固化した時にサンプルに対するダメージから保護した。(図1)

図2に[Ni(dddt)₂]の電気抵抗率の圧力依存性を示した。[Ni(dddt)₂]は常圧では絶縁体であり、約5 GPaから抵抗測定が可能となる。室温抵抗率は圧力の増加とともに

小さくなる。約10 GPaで室温伝導度が1 S cm⁻¹となり、それ以上の圧力ではほとんど変化しない。電気抵抗率の温度依存性をみると(図3)、10 GPaより低い圧力範囲では活性化エネルギーが圧力増加とともに小さくなるが、10 GPa以上ではほぼ同じような温度依存性を示す。一方、結晶構造が同型である[Pd(dddt)₂]では、電気抵抗率の圧力変化と温度変化は[Ni(dddt)₂]と異なる傾向が見られた。当日は、上記二種類のサンプルの超高压下での電気的性質の詳細を報告する予定である。

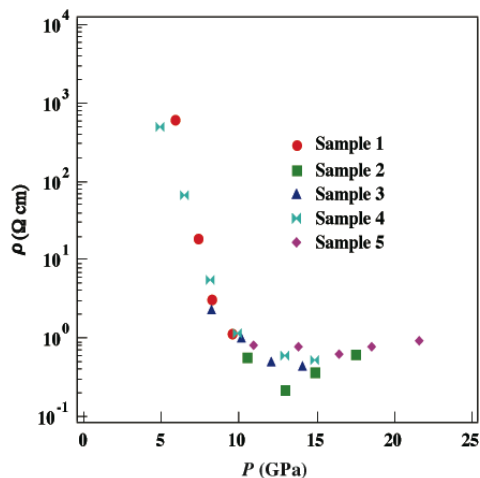


図2 [Ni(dddt)₂]の電気抵抗率の圧力依存性

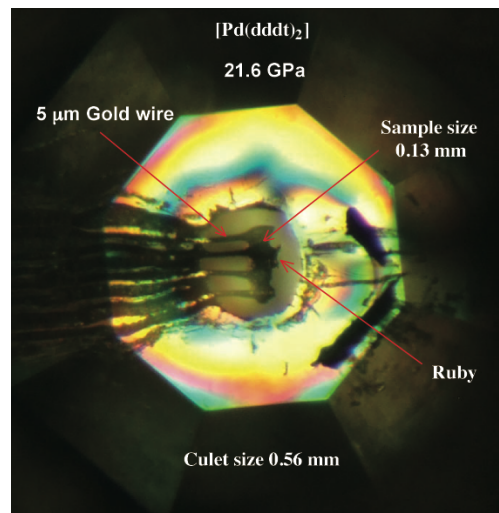


図1 サンプルの顕微鏡写真

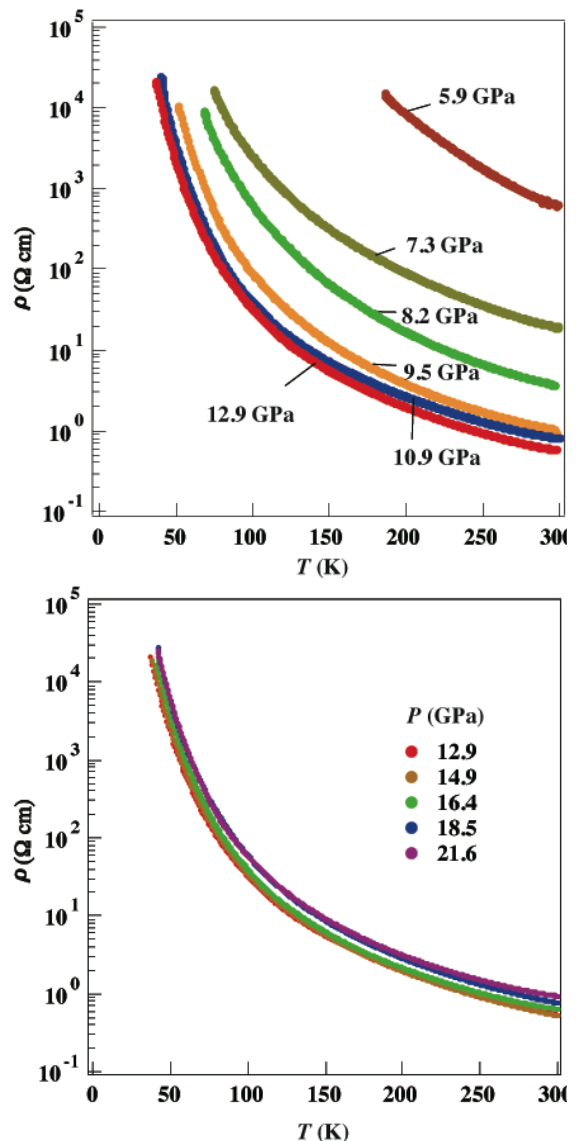


図3 [Ni(dddt)₂]の電気抵抗率の温度依存性