

(東工大理工<sup>1</sup>、物構研<sup>2</sup>、物材機構<sup>3</sup>、アルゴン国立研<sup>4</sup>)

○川本正<sup>1</sup>、森健彦<sup>1</sup>、中尾朗子<sup>2</sup>、村上洋一<sup>2</sup>、宇治 進也<sup>3</sup>、John A. Schlueter<sup>4</sup>

1994年に米国のSchlueterらによって開発された(BEDT-TTF)<sub>2</sub>M(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(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 $\kappa$ 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 $\kappa_L$ 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 $\kappa$ 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、 $\kappa$ 型と $\delta$ 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 $\delta$ 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、 $\delta$ 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、 $\kappa$ 層だけが超伝導を担う、 $\delta$ 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、 $\kappa$ 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 $\kappa$ 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( $\kappa$ 層と $\alpha'$ 層が交互)しか入らない。我々の構造では $\kappa$ 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、 $\alpha'$ 層は電荷秩序状態(0.9(2)と0.1(2))にあり、 $\kappa$ 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、 $\kappa$ - $\delta$ 相と $\kappa$ - $\alpha'$ 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。 $\kappa$ - $\delta$ 相は $T_c = 10.5 \text{ K}$ 、 $\kappa$ - $\alpha'$

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、 $\kappa$ - $\delta$  相が 11.0 K 以下で、 $\kappa$ - $\alpha'$  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  $\kappa$ - $\alpha'$  型であり  $\text{Au}(\text{CF}_3)_4$  塩は  $\kappa$ - $\delta$  型であると推測される。

$\kappa$ - $\alpha'$  型の  $\text{Ag}(\text{CF}_3)_4$  塩に関しては、de Haas-van Alphen 振動により  $\kappa$  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  $\kappa$  層でのみ発現し、 $\alpha'$  層は電荷秩序状態にあることと矛盾しない。

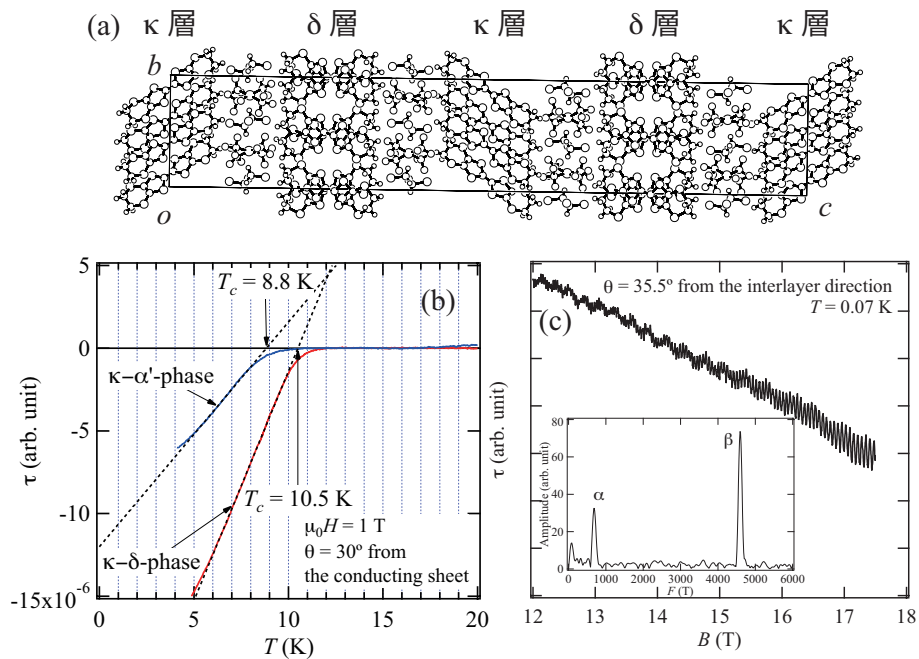


図 1: (a) 結晶構造 (b) 磁気トルクの温度依存性 (c) de Haas-van Alphen 振動

[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).