

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

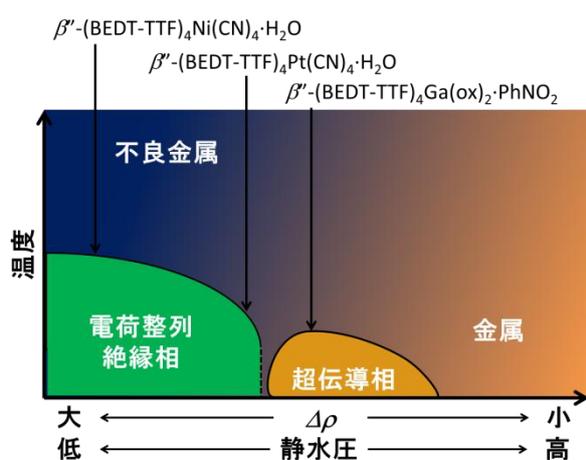


図1 分光学的な手法で得た β' -塩の相図。 $\Delta\rho$ は BEDT-TTF 分子同士の時間平均電荷量の差（電荷揺らぎの程度）を表している。

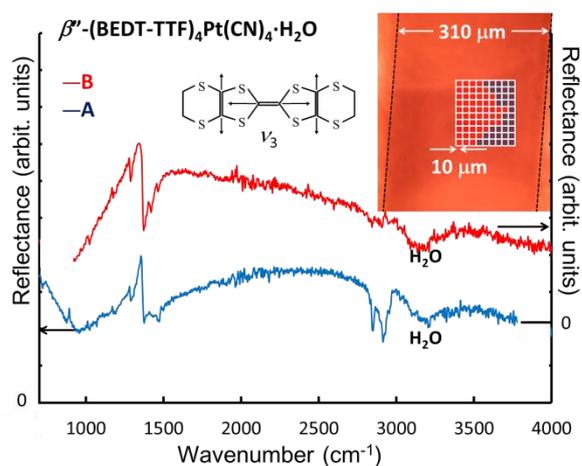


図2 β' -(BEDT-TTF)₄Pt(CN)₄·H₂O のマッピング測定で得た2種類の代表的なスペクトル。結晶表面をスキャンした結果を結晶の写真に合わせて張り付けてある。

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。

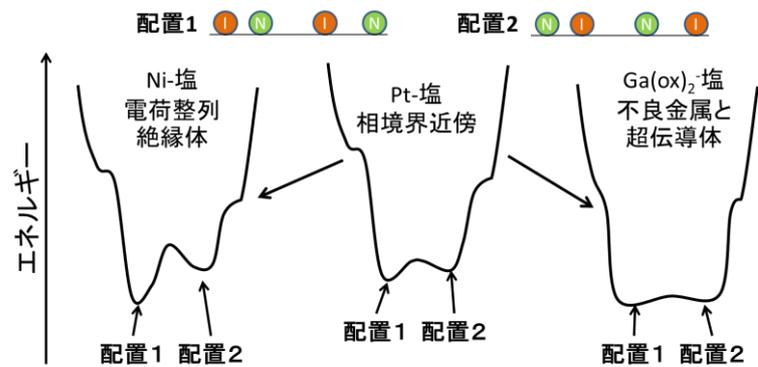


図 3 BEDT-TTF 分子の繰り返し単位中の電荷配列パターンと各塩の配置パターンによる安定性を示した概略図。

【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.