

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, KEK物構研PF/CMRC³, 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,
中尾裕則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。

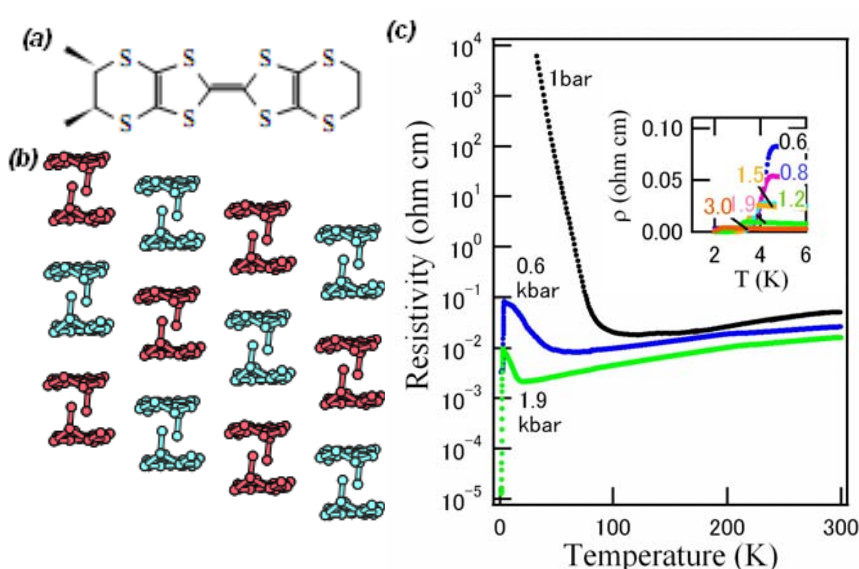


図 1 (a)DMBEDT-TTF の分子構造、 β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の
(b)電荷秩序パターン(c)常圧・加圧下における電気抵抗率の温度依存性

【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。

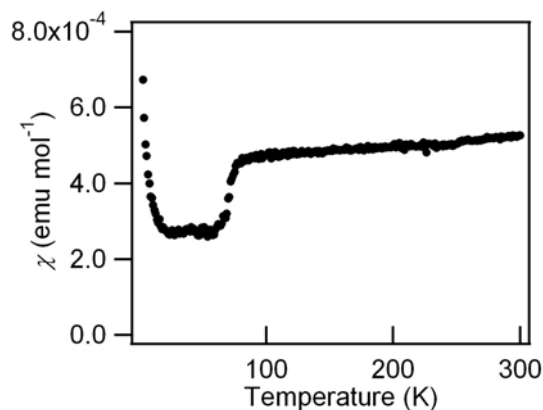


図2 β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆の常圧下での静磁化率の温度依存性

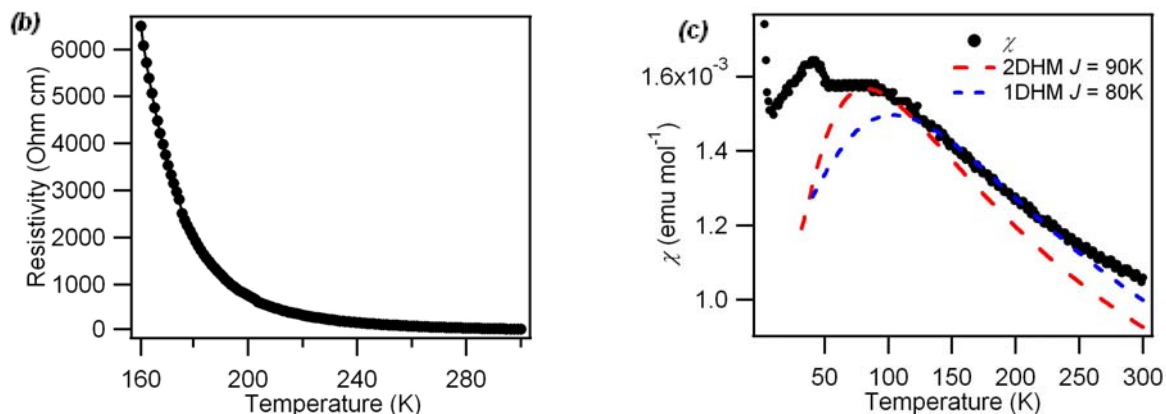


図3 α' -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆の(a)結晶構造、(b)常圧での電気抵抗率及び(c)常圧での静磁化率の温度依存性

[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).