

$\beta''$ -(DODHT)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub> の電荷秩序絶縁体転移

(茨城大理<sup>1</sup>・岡山大大理<sup>2</sup>・CROSS<sup>3</sup>・KEK<sup>4</sup>) 新崎 洋一<sup>1</sup>・西川 浩之<sup>1</sup>・近藤 隆祐<sup>2</sup>・中尾 朗子<sup>3</sup>・熊井 玲児<sup>4</sup>・野上 由夫<sup>2</sup>

Charge ordered insulator transition of  $\beta''$ -(DODHT)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>

(Ibaraki Univ<sup>1</sup>, Okayama Univ<sup>2</sup>, CROSS<sup>3</sup>, KEK<sup>4</sup>.) Yoichi Shinzaki<sup>1</sup>, Hiroyuki Nishikawa<sup>1</sup>, Ryusuke Kondo<sup>2</sup>, Akiko Nakao<sup>3</sup>, Reiji Kumai<sup>4</sup>, Yoshio Nogami<sup>2</sup>

## 【序】

我々は超伝導発現を目指した分子性導体の開発を目的として、従来の TTF(tetrathiafulvalene)系伝導体に比べ $\pi$ 電子系が縮小した DODHT[(1,4-dioxane-2,3-diylidithio)dihydrotetrathiafulvalene]を開発し、静水圧下で超伝導を示すラジカル塩を作製してきた。

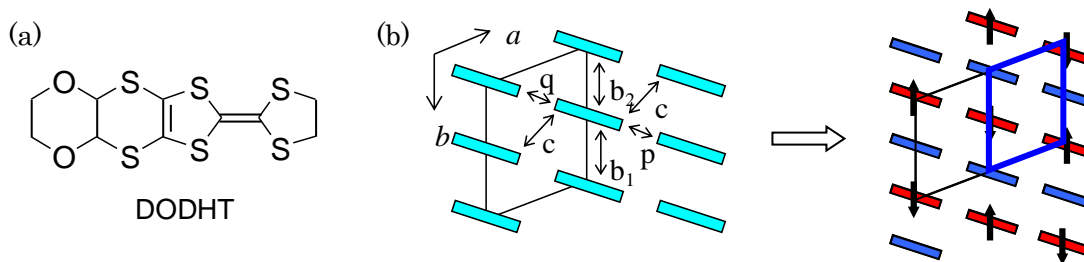


図 1. (a) DODHT の分子構造 (b)  $\beta''$ -(DODHT)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> のドナー配列と電荷秩序絶縁相

中でも対アニオンに PF<sub>6</sub><sup>-</sup>を用いたラジカル塩である  $\beta''$ -(DODHT)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> は圧力誘起超伝導体であり、その構造ならびに物性については詳細に研究が行われている。この塩は約 13 kbar の圧力下で超伝導を示すが、常圧下では 255 K で電荷秩序絶縁相へと転移する。一方、磁化率の温度依存性は 60 K 以上で 1 次元の  $S = 1/2$  alternating Heisenberg chain model で再現できる。放射光による X 線回折実験では、 $a$  軸方向に 2 倍周期に対応する超格子反射が観測された。これらの実験結果から PF<sub>6</sub> 塩の電荷秩序絶縁相は、図 1 に示す電荷秩序パターンであることが明らかにされている。これに対し、PF<sub>6</sub> 塩と同じ対称性をもつ他の八面体型アニオンを用いたラジカル塩は、PF<sub>6</sub> 塩と同様  $\beta''$ -型のドナー配列をとるが、アニオンの大きさに依存して物性が異なる。PF<sub>6</sub> 塩と同様、圧力下で超伝導を示す AsF<sub>6</sub> 塩は、常圧での絶縁体転移が明確ではなく、磁化率の温度依存性も 1 次元 alternating Heisenberg chain model で再現せず、90 K で急激に減少する (図 2)。一方、よりアニオンサイズが大きい SF<sub>6</sub>、TaF<sub>6</sub> 塩は、圧力下での超伝導体転移が確認されていない。常圧下では超伝導を示す塩と異なり半導体的であるが、磁化率の温度依存性は PF<sub>6</sub> 塩と同様の挙動

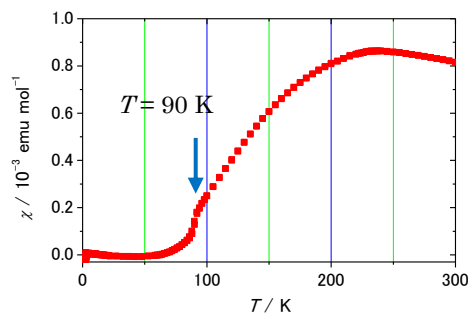


図 2. AsF<sub>6</sub> 塩の磁化率の温度依存性

を示す。本研究では DODHT 塩における物性の対アニオンによる違いを明らかにするため、AsF<sub>6</sub> 塩の放射光による X 線回折実験を行い、常圧における絶縁相が電荷秩序状態であることを明らかにするとともに、その転移のメカニズムを解明した。

### 【実験】

X 線回折実験は高エネルギー加速器研究所(KEK)、Photon-Factory BL-8A で行った。超格子反射を確認するため、室温および 50 K で振動写真を撮影した。実験室系における X 線回折実験による格子定数の温度依存性から、電気抵抗がだらだらと増加し始める 250 K 付近で *b* 軸の値が急激に増加することが分かっている(図 3)。そこで放射光による精密構造解析を、*b* 軸の値が変化する前後の温度である 250 K と 150 K で行った。

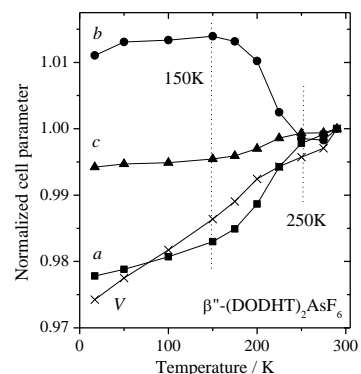


図 3. AsF<sub>6</sub> 塩の格子定数の温度依存性

### 【結果と考察】

AsF<sub>6</sub> 塩の 50 K における振動写真を図 4 に示す。ブロードな超格子反射が(*a*\*/2, *b*\*/2, *c*\*)に観測された。この波数は、PF<sub>6</sub> 塩の超格子反射(*a*\*/2, *b*\*, *c*\*)とは異なっており、電荷秩序パターンが PF<sub>6</sub> 塩とは異なっていることを示唆している。この超格子による新たな単位格子は(*a*+*b*, *a*-*b*, *c*)となる。観測された超格子反射はブロードであったため、超格子反射を取り込んだ構造解析は無理であった。そこで格子定数に大きな変化が見られる前後の温度、250 K、150 K で精密構造解析を行った。その結果、分子配列など結晶構造に大きな変化は見られなかったが、分子間の

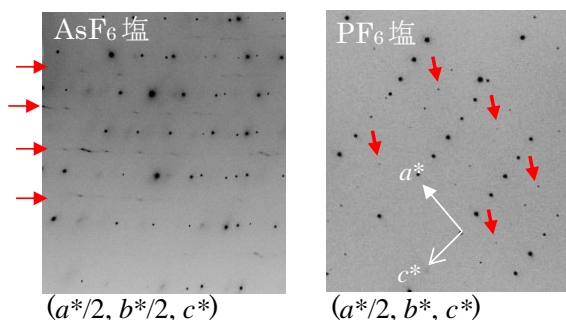


図 4. AsF<sub>6</sub> 塩(左) と PF<sub>6</sub> 塩(右)の超格子反射

トランスファー積分を計算したところ、250 K 以下の温度で *q* の値が減少し、電子系が *a* 軸方向に 1 次元系へと変化することが明らかとなった。以上の結果から、*b* 軸の格子定数が大きく増加する 250 K で、電荷が *a* 軸方向に秩序化あるいは不均化するとともに 1 次元系に変化し (図 5)、90 K 以下で 1 次元鎖内のドナー (スピン) が 2 量化し非磁性となると考えられる (スピンパイエルズ転移)。磁化率の急激な減少はこのスピンパイエルズ転移によるものである。また、1 次元鎖間で 2 量化が逆位相で起こっているとすると (図 5)、単位格子が (*a*+*b*, *a*-*b*, *c*)となり、90 K 以下の超格子反射と整合する。以上のように AsF<sub>6</sub> 塩では PF<sub>6</sub> 塩と異なり、電荷の秩序化 (あるいは不均化) とスピンパイエルズ転移が逐次的に起こっていることが明らかとなった。

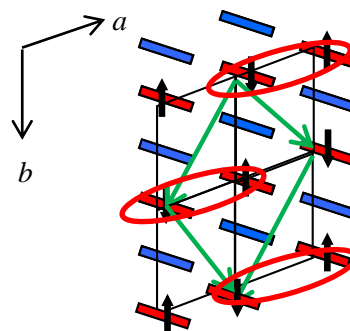


図 5. AsF<sub>6</sub> 塩の電荷パターン