

有機超伝導体 (BEDT-TTF)₂Cu(CF₃)₄(TCE) における高 T_c 相の構造と超伝導特性
(東工大院理工¹, アルゴンヌ国立研²) ○川本正¹, 森健彦¹, John A. Schlueter²

Crystal structure and superconducting properties of the high- T_c phase of the
(BEDT-TTF)₂Cu(CF₃)₄(TCE) organic superconductor

(Tokyo Institute of Tech.¹ and Argonne National Laboratory²)

○T. Kawamoto¹, T. Mori¹, and J. A. Schlueter²

1994年に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2~4 K程度の板状結晶が存在することが報告されている[1]。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 と表記されるが、針状結晶の構造は未知であった。近年Ag(CF₃)₄塩に関しては高 T_c 相が2種類あることが判明し、それぞれの構造が解明された[2,3]。 $T_c = 9.5$ Kの物質は三斜晶で単位胞に2枚のドナーシートをもつ構造($\kappa\alpha'_1$ 型)であり、 $T_c = 11.0$ Kの物質は単斜晶で単位胞に4枚のドナーシートをもつ構造($\kappa\alpha'_2$ 型)である。これら高 T_c 相の構造は、超伝導を担う κ 層(分子が井桁状に配列した構造)と電荷秩序状態にある α' 層(分子が捩じれながら積層した構造)がアニオンを挟んで交互に積層したこれまでに例のないものである。従って、Cu(CF₃)₄塩の高 T_c 相の構造も興味深い。Cu(CF₃)₄塩の高 T_c 相の超伝導転移において2段階転移は報告されていないので、高 T_c 相は1種類であると推測される。我々は高 T_c 相のX線結晶構造解析に成功し、図1(a)-(c)に示す様な $T_c = 9.5$ KのAg(CF₃)₄塩と同型構造である三斜晶系の $\kappa\alpha'_1$ 型構造がCu(CF₃)₄塩の高 T_c 相であることを明らかにした[4]。

単位胞の体積は $\kappa\alpha'_1$ -Ag(CF₃)₄塩の体積(4202.3(4) Å³)よりも小さい。この関係は κ_L 相においても同じであり[1]、アニオンの大きさを反映していると考えられる。これまで α' 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、 α' 層は0価と1価の電荷秩序状態にある(図1(c))。従って、 κ 層だけが超伝導を担う、 α' 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0.5程度であり、 $\kappa\alpha'_1$ -Ag(CF₃)₄塩と同じ状況であると考えられる。X線回折で格子定数を確認した試料の磁気トルク測定により、この構造のCu(CF₃)₄塩が高 T_c 相であることを明らかにした。磁気トルクの測定から、 T_c は $\kappa\alpha'_1$ -Ag(CF₃)₄塩とほとんど同じで9.5 K程度と見積もられる。電気抵抗の温度依存性が他の κ 型BEDT-TTF塩と同じように100 K付近に抵抗ピークをもつことから、 κ 層のバンド充填率は通常の3/4(実効的に1/2)であると考えられる(図1(d))。また、超伝導転移温度(midpoint)は9.4 Kと見積もられる。

磁気抵抗により上部臨界磁場の温度依存性を測定した。 T_c 近傍での $H_{c2}(T)$ の傾きから見積もったコヒーレンス長は $\xi_{\parallel} = 139(8)$ Å (伝導面平行方向) と $\xi_{\perp} = 6.5(9)$ Å (伝導面垂直方向) である。 伝導面垂直方向のコヒーレンス長は伝導シートである κ 層の厚さ (≈ 12.5 Å) に比べて十分に短く、この物質が2次元超伝導体であることが明らかになった。

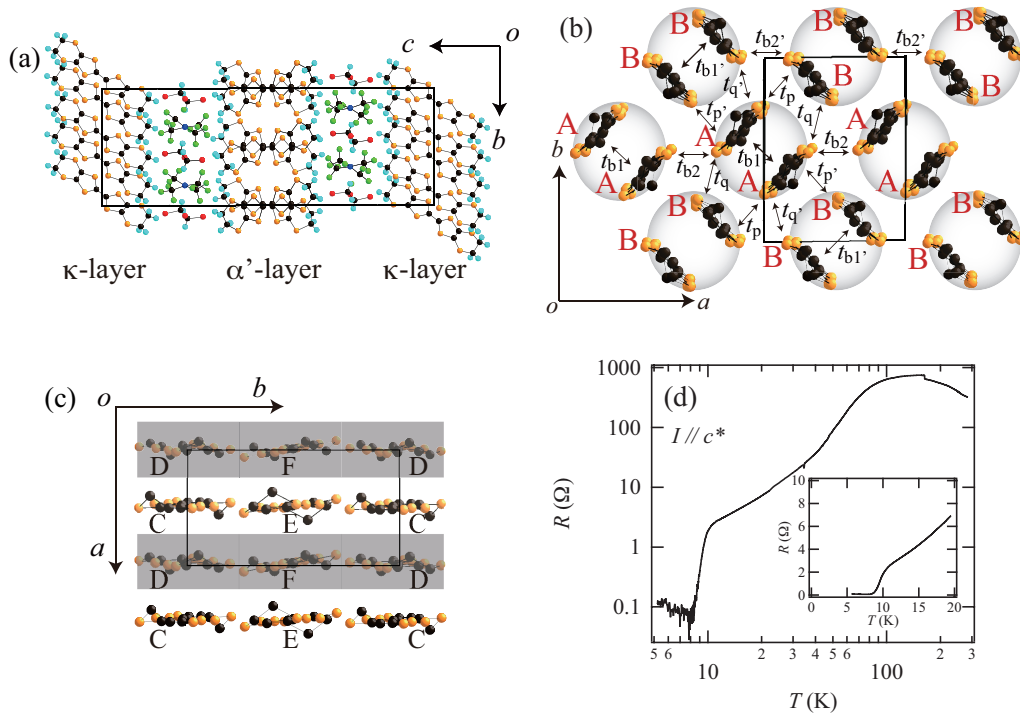


図 1: (a) $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{CF}_3)_4(\text{TCE})$ の高 T_c 相の結晶構造 (bc 面投影), (b) κ 層の分子長軸方向からの投影, (c) α' 層の ab 面投影, (d) 電気抵抗の温度依存性. (c) において α' 層の分子 D と F (灰色部分) はほとんど +1 価であり, 分子 C と E (白色部分) はほとんど 0 価である.

[1] J. A. Schlueter *et al.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1599 (1994); 1311 (1995); Physica C **230**, 378 (1994); **233**, 379 (1994). [2] J. A. Schlueter *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **132**, 16308 (2010). [3] T. Kawamoto *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 023705 (2012); **82**, 024704 (2013). [4] Crystallographic data of $\kappa\alpha'_1$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{CF}_3)_4(\text{TCE})$ at 108 K: triclinic, $P\bar{1}$, $a = 8.36717(15)$ Å, $b = 13.2419(3)$ Å, $c = 37.5816(7)$ Å, $\alpha = 89.8410(7)^\circ$, $\beta = 88.9502(7)^\circ$, $\gamma = 89.4635(7)^\circ$ $V = 4163.04(13)$ Å³, and $Z = 4$.