3P057

プロトン-電子相関系有機伝導体 κ-X_3(Cat-EDT-TTF)$_2$ [X=H,D] における圧力効果

(東大物性研[1],東邦大院理[2],物材機構[3])
○山田翔太[1,2]、上田 顕[1]、磯野貴之[3]、松林和幸[1]、上床美也[1]、
吉沢英樹[1]、西尾 豊[2]、田嶋尚也[2]、梶田晃示[2]、森 初果[1]

Pressure effect on proton-electron correlated organic conductor κ-X_3(Cat-EDT-TTF)$_2$ [X=H,D]

(ISSP[1],Toho Univ.[2],NIMS[3])
○Shota Yamada[1,2], Akira Ueda[1], Takayuki Isono[3], Kazuyuki Matsubayashi[1],Yoshiya Uwatoko[1], Hideki Yoshizawa[1],Yutaka Nishio[2], Naoya Tajima[2], Koji Kajita[2], Hatsumi Mori[1]

【序論】水素結合型（反）強誘電体では加圧や水素結合部の重水素置換により相転移温度が大きく変化することが知られている[1,2]。この物性変化は、水素結合ポテンシャルが圧力印加や重水素化による水素結合距離や角度の変化（幾何学的効果）により変調したことに起因していると理解されている。本研究では、このような水素結合物性にπ電子物性が相関したプロトン-電子相関系有機導体 κ-X_3(Cat-EDT-TTF)$_2$ [X = H, D]（**H**、**D 体**）を対象とした。これまでの X 線結晶構造解析によると **H**、**D 体**は室温で同型の結晶構造（空間群 *C*2/*c*）をとり、図 1 に示すように、結晶学的に等価な二つの Cat-EDT-TTF$^{+0.5}$ が水素結合[O…X…O]$^{-1}$ で連結された水素結合ユニットのみで構成されることが明らかとなっている。**H 体**は低温まで水素結合ユニットが変化せず、基底状態は量子スピン液体状態を示す[3]。一方 **D 体**は、180 K 付近で水素結合ユニット中の重水素が偏ることで、室温で等価であった Cat-EDT-TTF 部が非等価になりユニット内で電荷不均化が生じる。結晶全体で電荷秩序化することで、電気抵抗率に絶縁化転移がみられ（図 2）、基底状態が **H 体**と全く異なるスピンシングレット状態を示すことが明らかとなった[4]。このように水素結合の動的な変化と、π電子物性（伝導性、磁性）が連動する表題物質に圧力を印加することで、水素結合の幾何学的変調が相関した新たなπ電子状態発現の可能性があると考え

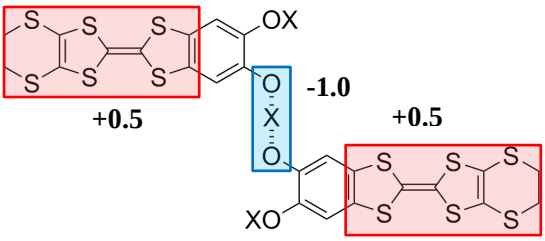

図 1. κ-X_3(Cat-EDT-TTF)$_2$ [X = H, D] の水素結合ユニット

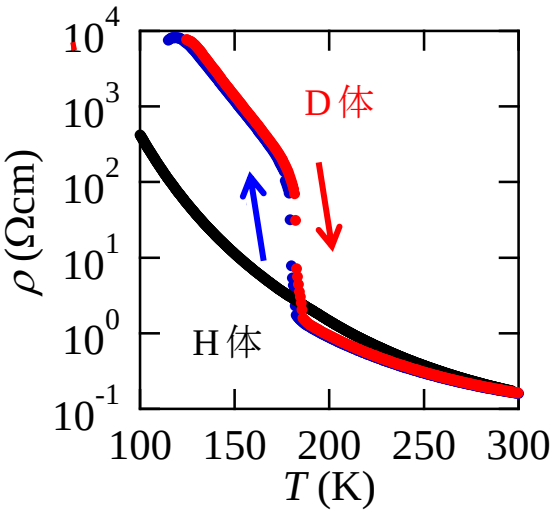

図 2. **H 体**および**D 体**の単結晶における常圧下電気抵抗率の温度依存性

た。そこで本研究では **H**、**D 体**に対する静水圧力下での電気抵抗測定を行い、プロトン-電子相関系有機伝導体の圧力効果について調査した。

【実験】Quantum Design 社の PPMS を用い、**H**、**D 体**に対して 300~2 K の温度範囲で 2.0 GPa までの静水圧を印加し 4 端子交流電気抵抗測定を行った。圧力セルは CuBe-NiCrAl 製の二重構造クランプ型セルを用い、圧力媒体に Daphne 7373 を使用し、圧力較正については Pb の超伝導転移を用いた。

【結果と考察】静水圧力下における電気抵抗測定の結果を図 3 に示す。常圧下の **H 体**に相転移はみられないが、圧力印加により 0.8 GPa 付近から絶縁化転移 (相転移温度 T_C ~ 80 K) が観測され、さらに加圧することで T_C が上昇した(dT_C/dP = +51 K/GPa)。このことは **H 体**において圧力誘起の新規相が発現したことを示唆している。また、前ページで述べたように **D 体**は、常圧下 180 K 付近で電荷秩序化に起因する絶縁化転移を示すが、この転移温度 T_C が **H 体**と同様に加圧により増加することが明らかとなった(dT_C/dP = +24 K/GPa)。さらに、**H 体**、**D 体**共に転移温度より高温(300~220 K)では、活性化エネルギーが加圧により減少する振る舞いを示した（図 4)。これは π 電子系に圧力が印加され、ダイマーモット状態において U/W の比が小さくなったためであると考えられる。以上の結果から、静水圧力印加による π 電子系の変化、水素結合距離の増加によって、**H 体**では **D 体**で観測される電荷秩序状態が発現し、さらなる加圧によりさらに水素結合距離が伸びることで、**H**、**D 体**ともに T_C が上昇したのではないかと考えられる。

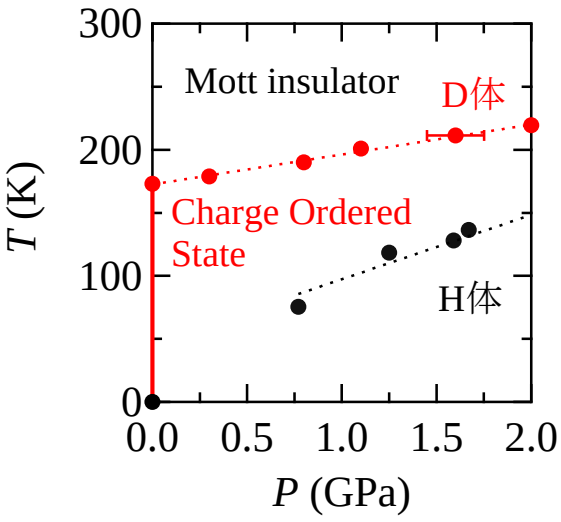

図 3. **H**、**D 体**の温度-圧力相図

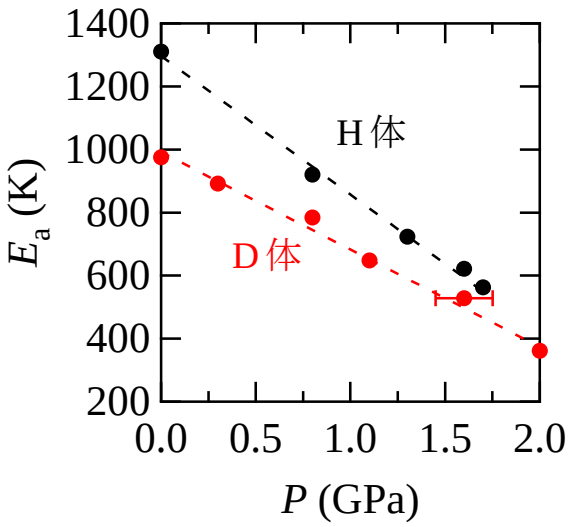

図 4. **H**、**D 体**の高温（300~220 K）における活性化エネルギーの 圧力依存性

【参考文献】

[1] Y. Moritomo, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 71 2833 (1993)

[2] S. Endo, *et al.*, Solid State Commun. 112 (1999) 655.

[3] T. Isono, H. Mori, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 112, 177201 (2014)

[4] A. Ueda, S. Yamada, H. Mori, *et al.*, J. Am. Chem. Soc. accepted.