

(EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_(1-x)の低温電子状態

(阪大院理) ○西山史桂, 今城周作, 山下智史, 坏広樹, 中澤康浩

Low temperature electronic state of (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_(1-x)
(Graduate School of Science, Osaka University)

○Fumiyoshi Nishiyama, Shusaku Imajo,

Satoshi Yamashita, Hiroki Akutsu, Yasuhiro Nakazawa

【序論】 κ -(BEDT-TTF)₂X 系と呼ばれる一連の物質群では、化学的または物理的圧力が電子構造に影響を与え、特に圧力印加によるバンド幅の変化によって超伝導制御ができる。しかし一部には κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ や κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.78}Cl₈ 等のように、物質の不定比性によってドナーの平均価数が変化しその結果バンドフィリングが実効的な 1/2 充填からずれ、バンドフィリング制御によって超伝導が発現するものも存在する。

本系は、ドナーである EDT-TTF (Figure 1) が β 型に積層し、アニオンである [Hg₃I₈]₂⁻ (= Hg₂I₆⁻ + HgI₂) は同一箇所を major subchain と minor subchain と呼ばれる同一種のアニオンで占有する。これらの chain は、向きが丁度反対となった関係で、占有率の多い(major)、少ない(minor)によって特徴付けられる(Figure 2)。試料によっては major subchain と minor subchain の占有率の和は 1 と

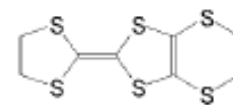


Figure 1 EDT-TTF

ならず、 $1 - x$ (x は vacant positions) といった欠陥を伴う不定比化合物になることがある。先行研究(Table 1)^{[1][2]}では常圧下で金属超伝導転移 ($T_C = 8.1$ K) する結晶 (crystal 1)、常圧下で金属絶縁体転移するが、グリース圧で金属超伝導転移する結晶 (crystal 2, crystal 3)、常圧下で金属絶縁体転移する結晶 (crystal 4) が得られている。超伝導の発現機構は x の差による僅かなドーピングの作用というよりは、アニオン鎖の disorder によることが示唆されている^[2]。本研究では、これらの塩について構造と物性の関係を詳細に調べることを目的として実験を行った。

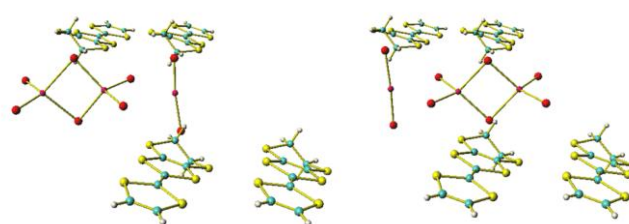


Figure 2 minor subchain major subchain

crystal	1	2	3	4
major position	0.910(2)	0.922(2)	0.945(2)	1.00
minor position	0.063(2)	0.059(2)	0.036(2)	0
total occupancy	0.973(3)	0.981(3)	0.981(3)	1.00
vacant positions, x	0.027(3)	0.019(3)	0.019(3)	0

Table 1 Occupancies of the [Hg₃I₈]₂⁻ Positions^[2]

【実験】 電解法を用いて (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_(1-x) の結晶作成を行った。H 型セルを用い、

定電流法($0.5 \mu\text{A}$)を用いた。電解質に $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{HgI}_3$ と HgI_2 を1:1~1:2のモル比で用いた(先行研究^[2]では1:0.5のモル比)。電気抵抗測定は、カーボンペーストを用いて、四端子法によって行った。磁化率測定には、SQUIDを用いた。X線構造解析にはRigaku R-Axis/FR-Eを用いて測定し、yadokariにて解析した。

【結果と考察】

得られた結晶の中には①15~30 K付近で金属-絶縁体転移する結晶と、②常圧下で金属超伝導転移する結晶($T_{\text{onset}} = 4\sim 5 \text{ K}$)が見られた(Figure 3)。

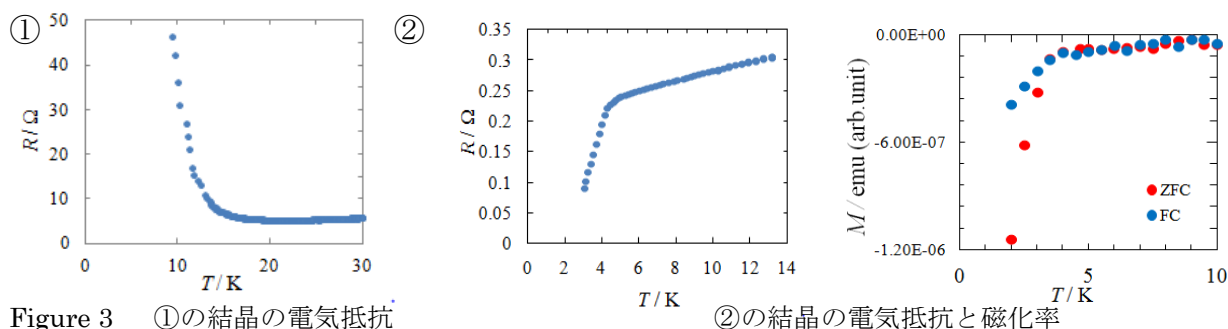


Figure 3 ①の結晶の電気抵抗

②の結晶の電気抵抗と磁化率

これらのサンプルのX線結晶構造解析を行ったところ、①の結晶は先行研究のTable 1と同じ性質をもつ結晶であったが、②の結晶に関してはTable 1に示した先行研究のいずれの結晶とも違い、minor positionがずっと大きくvacant positionsはX線結晶構造解析の誤差範囲内で0であった(Table 2)。

major position	0.93	major position	0.79
minor position	0.06	minor position	0.21
total occupancy	0.99	total occupancy	1.0
vacant positions	0.01	vacant positions	0

Table 2 ①の結晶のX線構造解析(R = 0.050)

②の結晶のX線構造解析(R = 0.060)

②の結晶は、先行研究に比べて多くの HgI_2 を用いた電解合成を行った時に得られたため、 HgI_2 の添加によりminor positionや、vacant positionsを制御できる可能性が開けた。この系が数%のドーピングによって超伝導となる(vacant positionsが小さいもの実際は0でないと仮定した場合)のか、アニオン鎖のdisorderによって引き起こされて超伝導となる(先行研究で考えられている機構)のか、まだ明らかではない。現時点では、先行研究のようにvacant positionsを制御できていないため、アニオン鎖と超伝導状態の関係についてはこれから明らかにしていきたい。超伝導状態の発現機構は定かではないが、アニオン鎖の僅かな変化によって超伝導転移を制御できる系であることがわかった。

【参考文献】

[1] Elena I. Zhilyaeva, et al. *Synth.Met.* 2004, 140 (2-3), pp 151-154
 [2] Elena I. Zhilyaeva, et al. *Cryst. Growth Des.*, 2007, 7 (12), pp 2768–2773