3D14

有機超伝導体 κ_{L}-(BEDT-TTF)$_2$Cu(CF$_3$)$_4$(TCE) のフェルミ面と超伝導特性

(東工大院理工 [1]，物材機構 [2]，アルゴンヌ国立研 [3]) ◯川本正 [1]，森健彦 [1]，寺嶋太一 [2]，宇治進也 [2]，John A. Schlueter[3]

Fermi surface and superconducting properties of the organic superconductor κ_{L}-(BEDT-TTF)$_2$Cu(CF$_3$)$_4$(TCE)

(Tokyo Institute of Tech.[1], NIMS[2], and Argonne National Laboratory[3])
◯T. Kawamoto[1], T. Mori[1], T. Terashima[2], S. Uji[2], and J. A. Schlueter[3]

1994 年に Schlueter らによって開発された (BEDT-TTF)$_2M$(CF$_3$)$_4$(TCE) (M = 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(CF$_3$)$_4$ 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．我々は Cu(CF$_3$)$_4$ 塩の高 T_c 相の X 線結晶構造解析にも成功し，$T_c = 9.5$ K の Ag(CF$_3$)$_4$ 塩と同型構造である三斜晶系の $\kappa\alpha'_1$ 型構造が Cu(CF$_3$)$_4$ 塩の高 T_c 相であることを明らかにした [4].

一方，低 T_c 相である κ_{L} 相は結晶学的に独立な BEDT-TTF 分子が 1 つの κ 型構造であるが，高 T_c 相と異なりアニオンと溶媒分子が 118 K においても乱れていることが報告されている [5]．構造相転移があるような場合にはフェルミ面の再構成が起こり，他の κ 型 BEDT-TTF 超伝導体とは異なるフェルミ面を有する可能性がある．また，伝導層が厚いアニオン層によって隔てられていることから，2 次元性の強い超伝導特性が期待される．我々は、乱れた構造の影響や秩序化によるフェルミ面の再構成の有無や超伝導特性を明らかにするために磁気抵抗の測定を行った．

抵抗の温度依存性は通常の κ 型 BEDT-TTF 伝導体と同様にブロードなピークを示す (図 1(a))．midpoint で見積もられた超伝導転移温度は 4.0 K であり，Schlueter らによる磁気測定の結果とよく一致する．伝導面 (ac 面) に平行に磁場を印加すると，常磁性限界 ($\mu_0 H_P = 7.4$ T) の磁場でも超伝導は完全には破壊されない (図 1(b)).

伝導面垂直方向の磁場下ではシュブニコフ・ドハース振動が観測された (図 1(c))．118 K での構造解析では空間群 $Pnma$ とされており [5]，対称性によりブリルアンゾーン境界

の XU 線上でギャップは開かない (図 1(d) の挿入図)．κ 型に特徴的な 2 つのフェルミ面のうち小さな α 軌道は観測されずに大きな β 軌道のみが観測されたことから、ブリルアンゾーン境界に大きなギャップを生じる様な対称性の低下は無いと考えられる (図 1(d))．量子振動が観測されることから電子系はクリーンであると考えられ，伝導面平行方向の臨界磁場が常磁性限界よりも大きいことから，1 K 以下の温度では FFLO 状態の可能性もあると考えられる．

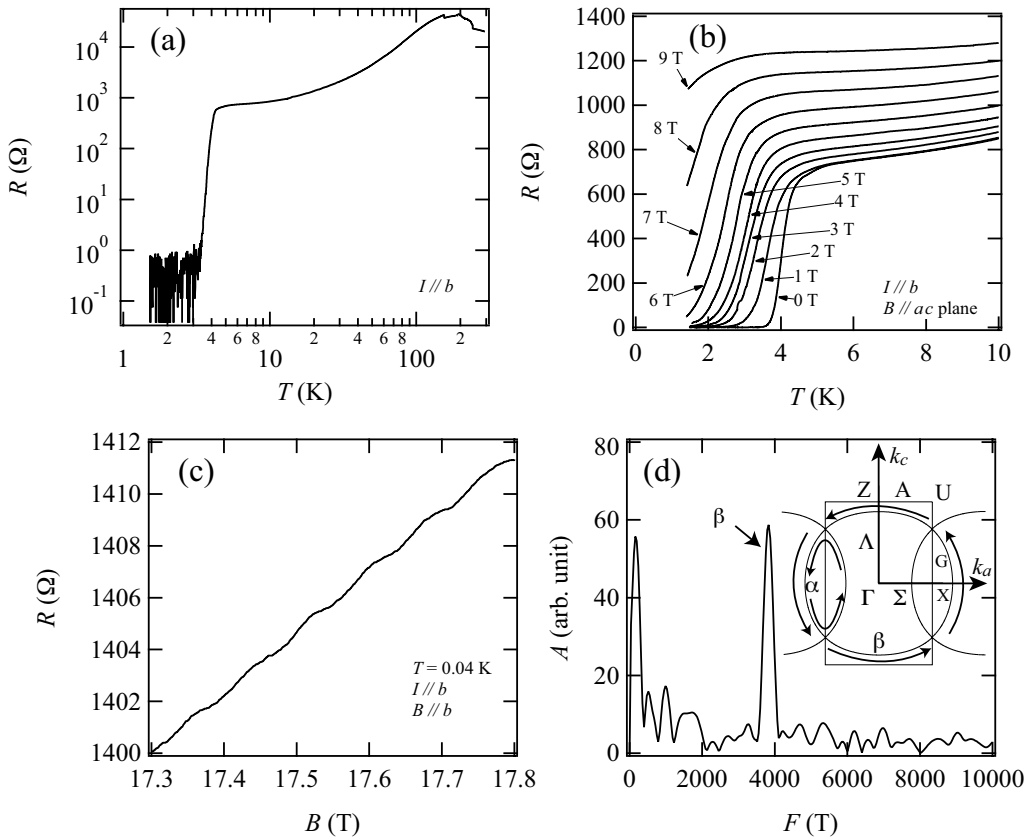

図 1: κ_L-(BEDT-TTF)$_2$Cu(CF$_3$)$_4$(TCE) の (a) 電気抵抗の温度依存性，(b) 磁気抵抗の温度依存性，(c) シュブニコフ・ドハース振動，(d) 高速フーリエ変換スペクトルとバンド計算によるフェルミ面．

[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] 川本ら　分子科学討論会 (2014). [5] U. Geiser *et al.*, Acta Crystallogr. B **51**, 789 (1995).