

κ - (ET)₂Cu[N(CN)₂]I の多様な物性

(愛媛大院・理工) ○中村祐介, 山本 貴, 内藤俊雄, 小西健介

A variety of the physical properties in

κ - (ET)₂Cu[N(CN)₂]I

(Ehime Univ.) ○Yusuke Nakamura, Takashi Yamamoto, Toshio Naito,
Kensuke Konishi

【序論】

κ -型 ET 塩は有機超伝導体として古くから研究されてきた物質である。その中でも、 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]X (X=Cl, Br)はそれぞれ反強磁性絶縁体、常圧超伝導体として知られている。一方、X=I 塩は金属であるか、半導体であるか、統一の見解がない^{[1],[2]}。

立ち返ってみると、X=Cl 塩は反強磁性絶縁体である κ -型、常圧超伝導体である κ' -型、常圧金属である κ'' -型が多形として存在し、互いの格子定数が極めて近い^{[3],[4]}。また、X=Cl 塩の κ -型に 0.3 kbar の圧力を印加すると超伝導体になる^{[5],[6]}。さらに、X=Br 塩は単結晶を急冷すると、同一結晶内に絶縁体の反射スペクトルと超伝導体の反射スペクトルの両方が観測される^[7]。従って、X=I 塩でも熱力学的相分離や多形が存在する可能性がある。

ところで、最近の研究で、電荷不均一性という二量体内の内部自由度が指摘されるようになった。したがって、分子の僅かな相対位置の違いにより、内部自由度の違いが生まれ、上述のような多様な伝導性を示すと示唆される。そこで、X=I 塩の測定を通じて、 κ -型 ET 塩全体の多様な伝導性と内部自由度を明らかにする研究を計画した。我々は、単結晶作製の再現性の確認という基本から研究を開始し、その後、電気抵抗、磁化率、X 線回析実験を行ったので報告する。

【実験】

まず、単結晶はフィルター付き H 型セルを用い、電解法にて 30°C で作製した。陽極に ET を、陰極に CuI, Na[N(CN)₂], 18-crown-6 を入れた。このとき、ET : CuI : Na[N(CN)₂] : 18-crown-6 のモル比が 1 : 4 : 4 : 6 となるようにした。この方法で作製した単結晶に X 線回析実験を行ったところ、既報の格子定数^[8]と矛盾しない結晶を効率的に得られることがわかった。次に、単結晶の電気抵抗測定を行った。冷却速度は 300-15 K までは 1.5 K/min、15-2 K までは 1.0 K/min であり、磁場は 18-2 K の間で最大 9 T まで印加した。単結晶及び多結晶の磁化率測定も行った。

【結果】

まず、磁化率を測定したところ、約 7 K で完全反磁性が観測されるだけでなく、パウリ常磁性や、(X=Cl 塩の κ -型のような)反強磁性が足し合わされたデータが得られた。

次に、各単結晶(a)-(d)の電気抵抗の測定結果を Fig.1 に示す。抵抗は室温抵抗 R (r.t.)で規格化してあり、温度は逆数にしてある。まず、高温領域では、100-50 K 付近の活性化エネルギーは約 10 meV と共通していた。しかも、どの単結晶も室温の抵抗率は約 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。この事実から、高温領域ではサンプル依存性が少ないと考えられる。

一方、ゼロ磁場における低温領域のデータを比較すると、単結晶ごとの抵抗の振る舞いに差がある。単結晶(a)では上昇し続けるが、単結晶(b)および(c)は 10-20 K での上昇率に違いがあるものの、半導体的挙動を経てから、抵抗が減少する。ところが、(d)では金属的挙動からそのまま抵抗減少を示す。

低温の挙動を詳細に調べるために、電気抵抗を磁場中で測定した結果も Fig.1 に示してある。磁化率による完全反磁性の観測を支持するように、約 7 K 以下で磁場依存性を示したので、これらは部分的に超伝導的挙動であることが確認された。単結晶(a)-(c)では半導体的挙動から超伝導的挙動になるが、(d)では金属的挙動から超伝導的挙動になる。同一結晶で冷却と加熱を繰り返すと多少の挙動の変化はあるが、(d)のような挙動が(c)のような挙動に変化、あるいはその逆の変化を示すということとはなかった。

以上の実験操作が準静的であるならば、既存の圧力-温度相図だけでは説明できない。X=Cl 塩のように分子間相互作用のわずかに違う領域(多形)が複数種存在し、これらが同一結晶内に存在すると考えられる。そして各成分が、互いに混ざらないような多成分系合金に近いと考えれば、測定結果を説明できる可能性がある。また、X=Br 塩と違って急冷の必要がないということは、X=I 塩の場合では相互作用の違う各領域の出現条件が似ていると考えられる。

【参考文献】

- [1] U. Geiser, *et al.*, *Physica C*, Vol.174, 475 (1991).
- [2] M. A. Tanatar, *et al.*, *Phys. Rev. B*, Vol.62, No.23, 561 (2000).
- [3] V. N. Zverev, *et al.*, *Phys. Rev. B*, Vol.74, 104504 (2006).
- [4] N. D. Kushch, *et al.*, *J. Solid State Chem.*, Vol.182, 617 (2009).
- [5] J. M. Williams, *et al.*, *Inorg. Chem.*, Vol.29, 3272 (1990).
- [6] H. Kobayashi, *et al.*, *Chem. Lett.*, Vol.20, 1997 (1991).
- [7] N. Yoneyama, *et al.*, *Phys. Rev. B*, Vol.72, 214519 (2005).

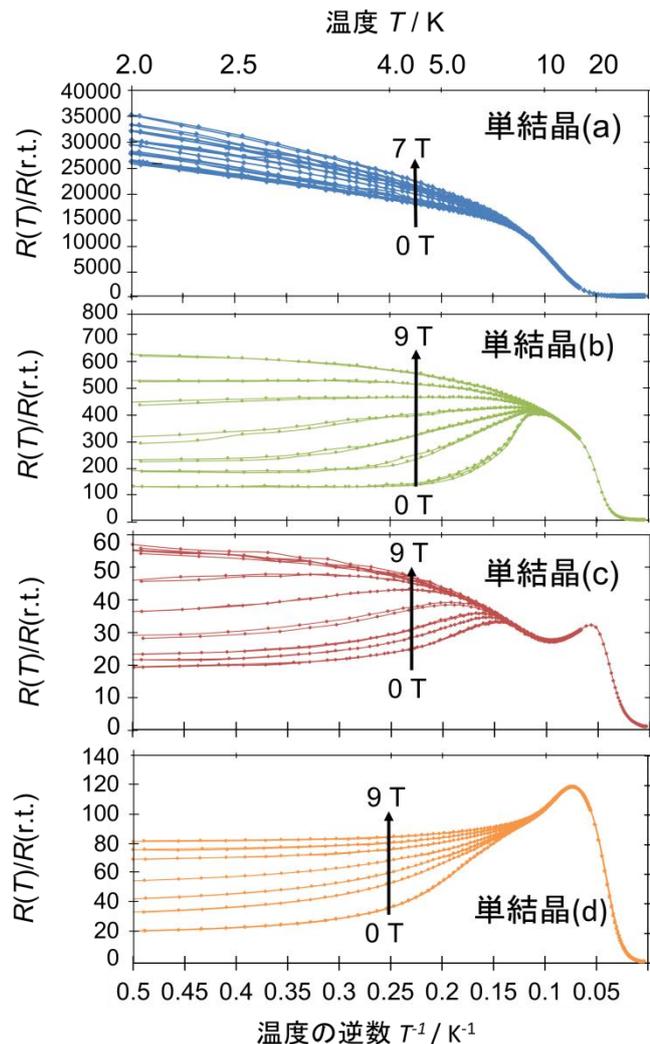


Fig.1 : 磁場中での抵抗の温度依存性