

1P049

 β'' -型 ET 塩における一軸性圧縮実験(愛媛大院理工¹, 阪大院理²) ○沖井優一¹, 山本貴¹, 内藤俊雄¹, 小西健介¹,
 塚広樹², 中澤康浩²**Uniaxial pressure effects on β'' -type ET salts**(Ehime Univ.¹, Osaka Univ.²) ○Yuichi Okii¹, Takashi Yamamoto¹, Toshio Naito¹,
 Kensuke Konishi¹, Hiroki Akutsu², Yasuhiro Nakazawa²**【序論】**

κ -型 ET 塩に代表される二次元系分子性導体の超伝導相は、温度-圧力相図中で「反強磁性相と金属相の中間に位置する」という立場から長らく研究されてきた。一方、 β'' -型 ET 塩の超伝導相が反強磁性相に隣接する積極的証拠は得られていない。しかも、「金属的挙動から超伝導」へ転移するのではなく「半導体的挙動から超伝導」へ転移する。この観点から、 β'' -型 ET 塩における超伝導現象は従前のモデルには適合しない。

我々はこの超伝導現象を、磁気的自由度（磁気ゆらぎ）の観点だけではなく、電荷自由度（電荷ゆらぎ）にも着目して研究している。ここでの電荷自由度とは、繰り返し単位における中性的分子とイオンの分子の並び方の任意性により定義され、ET 分子間の「最近接クーロン斥力 V 」と「移動積分 t 」により支配されている[1]。超伝導機構を研究するには、特定方向の V や t を選択的に増減させながら物性測定する手法が有効である。そこで、特定方向の分子間距離を縮める一軸性圧縮実験を行っている。

過去に報告した β'' -(ET)₄[M(CN)₄] \cdot H₂O [M = Pd, Pt] の実験結果に引き続き[2]、本討論会では、電荷不均一性を示す常圧超伝導体である β'' -(ET)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃] \cdot C₆H₅NO₂ [3]に一軸性圧縮を適用して、電気抵抗を測定した結果を報告する。

【実験】

圧縮方向の決定： Fig.1 で示したように、アニオン層 (= 絶縁層) で隔てられた二つの ET 層 (= 伝導層) の積層軸 (S-direction) は、 a 軸に対してそれぞれ $\pm 34^\circ$ の関係にある (Solid Crossing Structure)。つまり、 V や t の作用する方向である S-, D-, H-direction と、結晶学的に独立な軸 (a 軸と b 軸) が異なっている。 a 軸圧縮では、主に S-direction と D-direction に対して圧縮することになる。 b 軸圧縮では、主に H-direction を圧縮することになる[4]。

電解法により得られた単結晶の形状と結晶軸の対応を、X 線構造解析により決定した。結晶の形状は三角柱に近い (厳密には台形柱である)。三角形である底面の各辺が約 0.1 mm、高さが約 1 mm 程度の単結晶を測定に用いた。三角柱の一つの側面が ab 面であり、その面の長さ方向が a 軸であり、幅方向が b 軸である。

電気抵抗測定： まず、常圧における電気抵抗の温度依存性を直流四端子法により測定した ($2\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$, 1 K/min)。一軸性圧縮実験には、常圧で測定した単結晶のみを用いた。 a 軸圧縮と b 軸圧縮を同時に比較するため、二つの単結晶を互いに垂直な関係になるよ

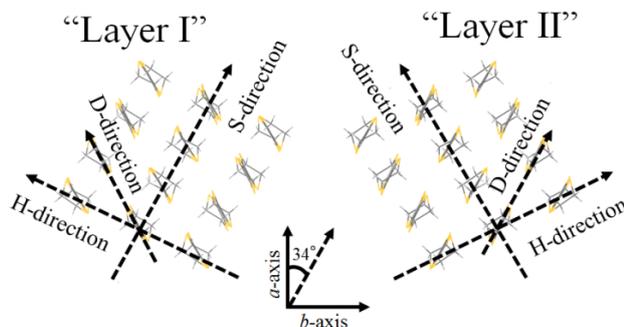


Fig.1: β'' -(ET)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃] \cdot C₆H₅NO₂ のアニオン層で隔てられた二次元伝導層

うにエポキシ樹脂中に封入した。封入した樹脂をピストンシリンダー型圧力セルに挿入し、油圧プレス機で圧縮した ($4 \text{ kbar} \leq P \leq 8 \text{ kbar}$)。圧縮後、10 時間以上静置してから、常圧と同じ条件で電気抵抗の温度依存性を測定した。

【結果】

常圧での測定結果を Fig.2 に示す。同一バッチ中の 6 個の結晶を測定した結果、抵抗極小が $T_{\min} \approx 12 \text{ K}$ 、超伝導転移温度が $T_c \approx 4.5 \text{ K}$ であった。この結果は、文献値 ($T_{\min} \approx 160 \text{ K}$ 、 $T_c \approx 7.5 \text{ K}$ [3]) とは異なる。しかし、半導体的な温度依存性から超伝導へ転移する挙動は共通している。今回観測された挙動は、結晶溶媒である $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ を、より小さな $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ に置換した結晶の挙動に近い[3]。

一軸性圧縮下での測定結果を Fig.3 に示す。 a 軸・ b 軸圧縮ともに、低温における半導体的挙動（電気抵抗の増大）が常圧よりも促進された。従って、いずれの方向でも電荷不均一状態が促進されることが分かった。興味深いことに、 b 軸圧縮では、半導体的挙動が促進されると同時に、超伝導転移温度以下の電気抵抗がノイズレベルまで減少した。 a 軸圧縮では、ノイズレベルまでの抵抗減少は見られなかったものの、半導体的挙動が最も促進された 4 kbar での抵抗減少が最も著しい。このことから、表題物質の超伝導転移には、電荷の不均一性の寄与が不可欠であることが示唆される。

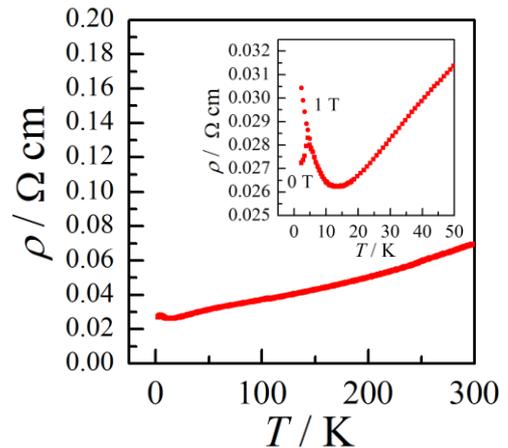


Fig.2: 常圧における電気抵抗率の温度依存性

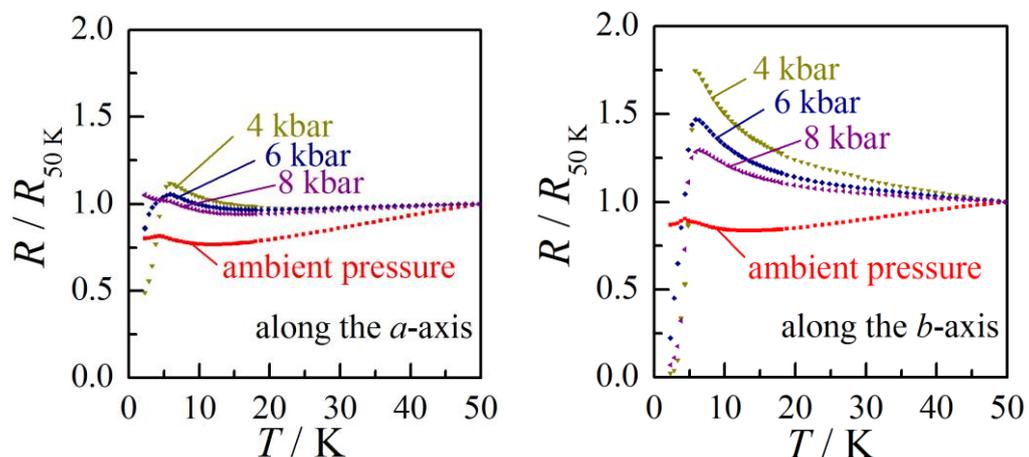


Fig.3: 一軸性圧縮下における電気抵抗の温度依存性

<< References >>

- [1] T. Yamamoto, *et. al.*, *Physical Review B*. **77** (2008) 205120
- [2] 沖井優一, 山本貴, 他, 日本化学会第 96 春季年会(2016), 2PA-040
- [3] H. Akutsu, *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 12430-12431
- [4] T. Yamamoto, *et. al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 083906 (2008)