

## $\beta''$ 型有機導体における低温電子相図

<sup>1</sup>阪大院理, <sup>2</sup>ノッティンガム・トレント大

○今城周作<sup>1</sup>, 坏広樹<sup>1</sup>, Morrit Alexander<sup>2</sup>, Martin Lee<sup>2</sup>, 中澤康浩<sup>1</sup>

## Low temperature electronic phase diagram of $\beta''$ -type organic conductors

○Shusaku Imajo<sup>1</sup>, Hiroki Akutsu<sup>1</sup>, Alexander Morrit<sup>2</sup>, Lee Martin<sup>2</sup>, Yasuhiro Nakazawa<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Osaka University, Japan

<sup>2</sup> School of Science, Nottingham Trent University, UK

**【Abstract】** The series of organic conductors are continuously providing interesting physical subjects originated from electronic correlations and electron-phonon interaction in the various types of molecular arrangements. The compounds belonging to the  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X family have been intensively investigated in compared with high- $T_c$  cuprates whose mechanism of emergence of superconductivity is considered as antiferromagnetic spin fluctuation. However, recent studies suggested new possibility that the superconductivity in the  $\beta''$ -type salts might be dominated by the degrees of freedom of charge. Thus, we have investigated low temperature electronic state in the  $\beta''$ -type organic conductors from a viewpoint of charge fluctuations. We find that  $T_c$  of this family has a systematic relation with the length of the  $b$ -axis. The results imply that frustration of inter-site transfer integrals and electronic correlation are important for the emergence of superconductivity and the unique normal state.

### 【序】

超伝導は電子間に引力が働いて形成される電子対が凝縮状態を取ることで生じるため、その起源となる電子間相互作用の決定は超伝導研究において重要な位置を占める。単体金属などで見られる超伝導状態は従来型に分類され、格子振動を起源としていることがBCS理論によって既に説明されているが、銅酸化物、重い電子系、有機物などで発現する多くの超伝導状態はその引力の起源は未だ不明であり、格子振動ではない非従来型の機構を持っていると考えられている。有機物で発現する超伝導体として最も有名な系は $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X塩と呼ばれる電荷移動錯体であり、この系は超伝導相がdimer-Mott反強磁性相と隣接していることからスピンの自由度がその引力に関連していると考えられ、比較的高い転移温度を持つことや銅酸化物高温超伝導体との類似性などから盛んに研究が行われてきた。一方、本研究で対象とするFig.1のような $\beta''$ 型の配列を持った系[1]は $\kappa$ 型のような二量体構造ではなく弱い四量体構造を持っており、半金属的なバンド構造となり反強磁性などのスピンの自由度に関わる相は確認されていない。この系においても超伝導相が確認されているが、半金属バンドで状態密度が小さいにも関わらず超伝導転移温度が比較的高いことから興味を集めている。NMR[2]や赤外・ラマン[3]などの先行研究からその起源は電荷の自由度と関連して議論されているが、直接的な証拠は得られていない。また超伝導状態だけでなく常伝導状態についてもフェルミ面が観測されているにも関わらず絶縁体的挙動を示すなど不明な点が多く、統一

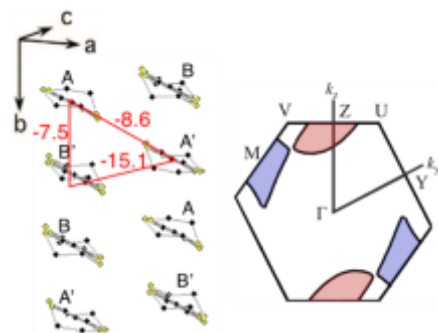


Fig.1 The molecular arrangement and the Fermi surface of one of the  $\beta''$ -type compounds.

的な議論は行われていない。

本研究ではこの  $\beta''$ 型の中でもカウンター分子の化学置換による系統的な研究が行い易い  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[AM(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]G (M = Ga<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>..., G = PhNO<sub>2</sub>, PhBr, PhCl...) に注目し、化学置換による電子状態の変化を追跡した。

### 【方法】

本研究では自作の熱量計を用いた <sup>3</sup>He 温度(0.6 K 以上)での熱容量測定, 四端子法による電気抵抗測定, MPMS による磁化率測定を行った。ほとんどの場合は結晶のゲスト分子として電解合成時の溶媒が導入されるため, 溶媒とカウンター分子中の金属イオンを変えて結晶成長を行った。

### 【結果・考察】

Fig.2 にいくつかの塩の電気抵抗の温度依存性を示した。多くの塩において先行研究[1]と同様に超伝導転移より上で絶縁体的挙動が見られ, 特に超伝導転移温度の高い塩で顕著であった。ここでゲスト分子の長軸方向に対応する  $b$  軸長に注目すると, 超伝導転移温度と正の相関があることがわかった。更に Fig.3 には低温での磁場依存性を示した。絶縁体的挙動が見られる塩で負の磁気抵抗効果が見られ, ほぼ全ての塩において量子振動が観測される。Fig.1 のようなバンド計算と一致するような小さな Fermi 面が存在することがわかった。有効質量も  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X 塩と比べると小さな値 (1~2 $m_e$ ) であることから, 半金属的な挙動が輸送特性には顕著に現れている。また Fermi 面の面積と対応するキャリア数は  $b$  軸長に対して負の相関を, 有効質量は正の相関を持つことがわかった。一方, 熱容量の電子熱容量係数や磁化率の Pauli 常磁性から状態密度を見積もると,  $b$  軸長に対してほとんど依存性がないことがわかった。

これらの結果から先行研究で提案されている電荷不均一状態へと転移した後も常伝導状態と同じ Fermi 面を持っていることがわかった。つまり絶縁状態も Fermi 面を持っているということであり, 電荷ギャップが Fermi エネルギーに存在しない。実際に NMR[2]の結果では 3 倍周期の電荷パターンが提案されており, 系の持つ四量化とは整合しないため電荷の自由度が消失しないと考えられる。このような状態は電荷整列パターンの競合で現れると考えられ, 幾何学的フラストレーションと関連した量子融解金属状態の可能性が示唆される。 $b$  軸長が短くなると Fig.1 の AB'間の移動積分が大きくなるためフラストレーションが強くなり, 電荷秩序相が不安定となって常伝導的振舞いが強くなると考えられる。つまりその中間領域で出現する超伝導状態は電荷秩序状態へのフラストレーション効果が誘起している可能性が示唆される。

### 【参考文献】

- [1] H. Akutsu *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12430 (2002).
- [2] Y. Ihara *et al.* *Phys. Rev. B.* **90**, 121106(R) (2014).
- [3] T. Yamamoto *et al.* *Phys. Rev. B.* **77**, 205120 (2008).

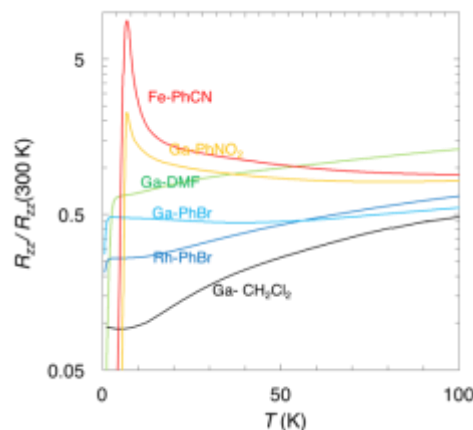


Fig.2 Temperature dependence of normalized resistance of some  $\beta''$ -type compounds.

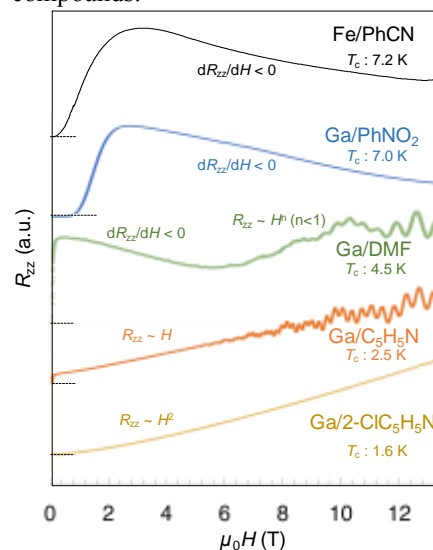


Fig.3 Magnetic field dependence of interlayer resistance of some  $\beta''$ -type compounds.