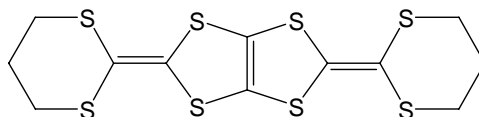


β -(BDA-TTP)₂X (X=I₃, BrI₂, Br₂I) の超伝導

(首都大院理工*, 兵庫県大院物質理**) ○磯野貴之*, 兒玉健*, 改發敬之**, 坏広樹**,
山田順一**, 菊地耕一*

【序】

我々は、これまでに分子性導体 β -(BDA-TTP)₂I₃が静水圧下でユニークな超伝導を発現することを見出している[1]。今回、この超伝導性を詳細に調べるため、I₃塩の一軸圧下での伝導度測定を行った。また、I₃塩と同様な線形アニオンを持つBrI₂, Br₂I塩も圧力下で超伝導を発現することが期待されるため、これらについても一軸圧下での伝導物性を調べたので報告する。



BDA-TTP

【結果と考察】

I₃塩の一軸圧下伝導度測定の結果、*a*軸圧下 7kbar以上ではshoulder型の抵抗挙動を観測したが、超伝導は発現しなかった (図 1. (a))。また、*b*軸圧下では、15kbarまで半導体挙動を示した。一方、*c*軸圧下では、10kbarにおいて超伝導転移と考えられる抵抗の減少を観測し、また、この超伝導は静水圧[1]よりも広い圧力範囲 (10 - 15kbar) で確認できた。(図 1. (b))。

*c*軸圧により誘起される超伝導の原因を考えるために、*c*軸圧を仮定したバンド計算を行った。その結果、理想的な*c*軸圧下ではフェルミ面に小さなポケットが生じることが分かった (図 2)。これが超伝導の発現に関与しているかもしれない。

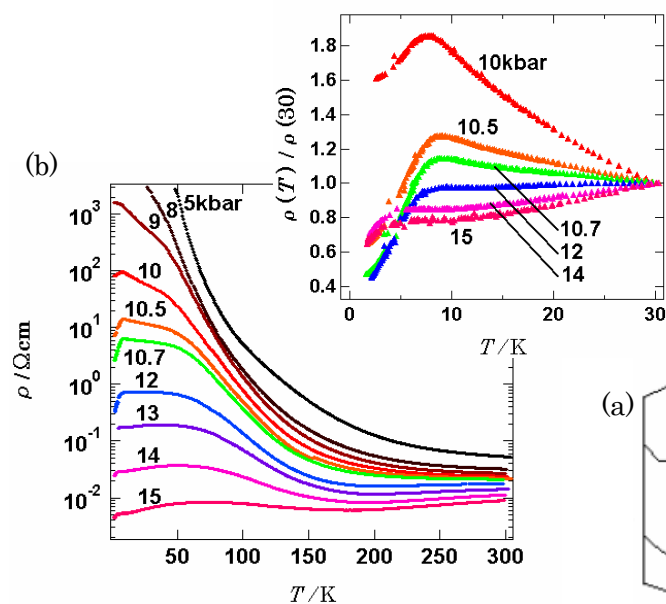


図 1. (BDA-TTP)₂I₃の一軸圧下での抵抗の温度依存性；(a) *a*軸圧， (b) *c*軸圧， inset (< 30K).

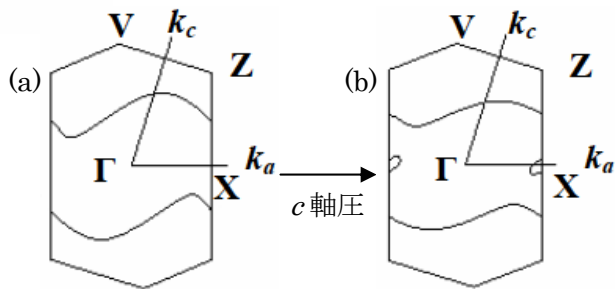
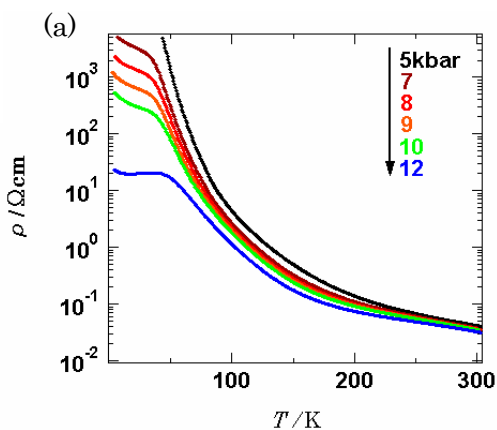


図 2. (BDA-TTP)₂I₃のフェルミ面；(a) 常圧， (b) *c*軸を 5%減少した場合。

	p1	p2	q1	q2	c
I ₃	13.91	5.16	0.13	-5.17	-6.65
BrI ₂	15.04	5.97	0.48	-4.92	-7.01
Br ₂ I	17.02	6.98	0.77	-4.05	-7.30

表 1. (BDA-TTP)₂Xの重なり積分 (×10⁻³).

BrI₂, Br₂I塩はI₃塩と同構造であるが、アニオンサイズ (I₃⁻ > BrI₂⁻ > Br₂I⁻) が小さくなると共に格子定数は減少し、これに従い重なり積分はq2を除いて大きくなる(表1, 図3)。特にa軸方向 (p1, p2) の重なり積分が、side-by-side方向 (q1, q2, q3) に比べて大きくなっている。このような化学圧力により、BrI₂, Br₂I塩はI₃塩よりも、低圧で超伝導を発現すると期待される。

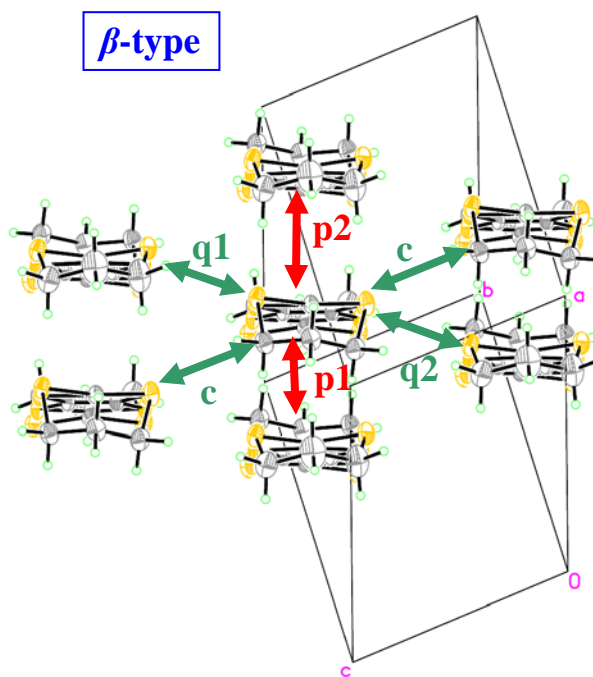


図 3. (BDA-TTP)₂Xのドナー配列.

一軸圧下伝導度測定の結果、Br₂I塩はI₃塩と同様にa軸圧下でshoulder型の抵抗挙動を示すが、超伝導は発現しなかった (< 12kbar)。一方、c軸圧下では 5.0kbarにおいて超伝導を発現した(図 4. (a))。しかし、BrI₂塩は現在までにc軸圧下 (< 12kbar) においても超伝導転移は確認できていない (> 2K) (図 4. (b))。BrI₂塩にはアニオンのディスオーダーが存在し、これが超伝導の発現を妨げていると考えられる。

BrI₂, Br₂I塩についてもc軸圧を仮定したバンド計算を行ったが、フェルミ面にI₃塩で見られたようなポケットは確認できなかった。この相異に関しては今後、更なる考察が必要である。

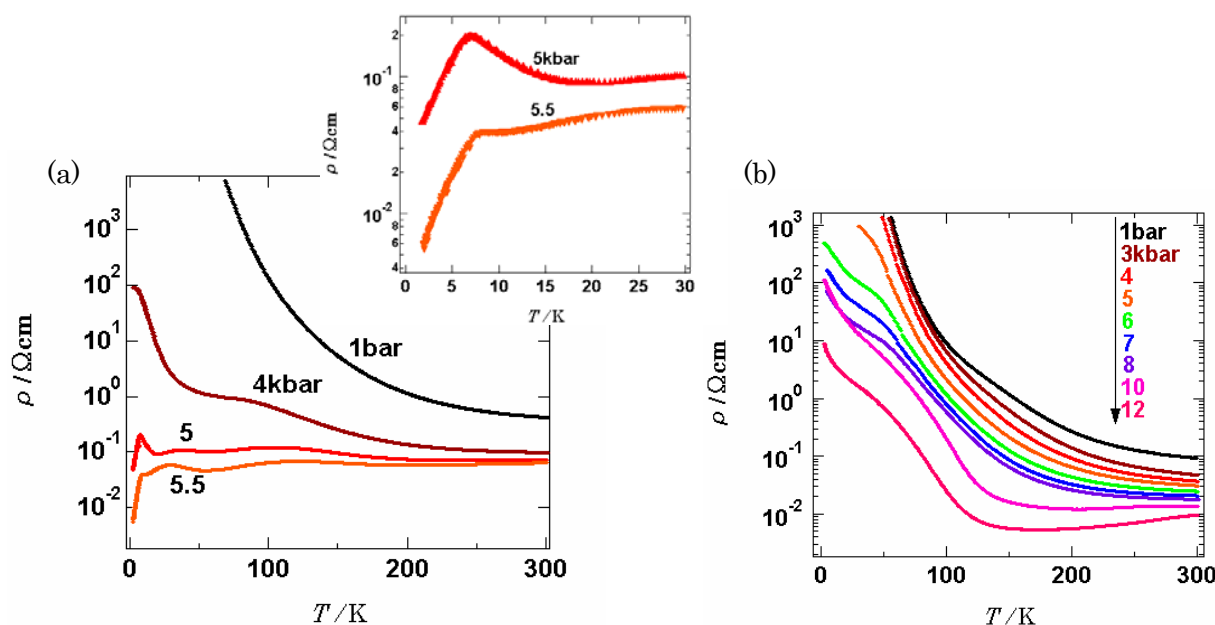


図 4. c軸圧下での抵抗の温度依存性 ; (a) Br₂I塩, inset (< 30K), (b) BrI₂塩.

【参考文献】

[1] J. Yamada *et al.*, *Chem. Commun.* (2006) 1331.