

不整合格子を有する(MDT-TS) $I_{0.85}Br_{0.41}$ の
超伝導特性と巨大非線形伝導

(東工大院理工^{*}、総研大^{**}、物構研[†]、早大理工[‡]、広島大院工[§]) ○坂東祥匡^{*}、
川本正^{*}、森健彦^{*}、垣内徹^{**}、澤博^{**†}、寺崎一郎[‡]、瀧宮和男[§]、大坪徹夫[§]

【序】

近年、有機ドナー分子MDT-TTFの硫黄原子をセレン原子に置換したMDT-TSF系ドナー分子が瀧宮らによって合成され、そのドナー分子と直線状アニオンの電荷移動錯体が不整合格子を有する有機超伝導体であることが明らかにされている[1]。これらの錯体は同型構造を有するにも関わらず、MDT-TSF塩やMDT-ST塩が常圧超伝導体であるのに対して、MDT-TS(Fig. 1)塩は常圧下で反強磁性絶縁体に転移し、静水圧下で超伝導を示す[2]。MDT-TS塩としてはAuI₂塩(金属-絶縁体転移温度 $T_{MI} = 50$ K)、I₃塩($T_{MI} = 80$ K)が報告されているが、今回はヨウ素と臭素の混晶ハロゲンを用いた有機伝導体(MDT-TS) I_xBr_y の超伝導と巨大非線形伝導について報告する。

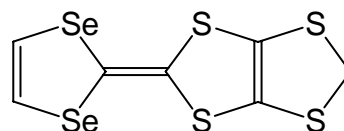


Fig. 1 MDT-TS の分子構造

【実験結果と考察】

(MDT-TS) I_xBr_y はTBA(テトラブチルアンモニウム)·I₂BrとTBA·IBr₂の2種類の支持電解質から得られており、組成比をEDS測定から求めたところそれぞれ $x \approx 0.85$ $y \approx 0.41$ (I)、 $x \approx 0.64$ $y \approx 0.66$ (II)であった。放射光X線振動写真からAuI₂塩と同様に不整合格子を組んでいることも明らかになった(Fig. 2)。これらの混晶ハロゲン系錯体はどちらの場合でも常圧下 30 Kで金属-絶縁体転移を示すことから、2つの錯体を区別することは困難である。錯体(I)の高圧下の抵抗率の温度依存性を測定したところ、9.8 kbar下 $T_c = 4.2$ Kで抵抗率の減少が観測された(Fig. 3)。この抵抗率の減少は磁場を印加することで抑制されたことから超伝導発現によるものと考えられる(Fig. 3 挿図)。13.8 kbar下では $T_c = 7.4$ Kまで上昇し、錯体(I)が現在報告されているMDT-TS塩の中で最も低い T_{MI} 、高い T_c を示した。これはアニオンに臭素を含ませたことによる効果と考えられる(Fig. 4)。

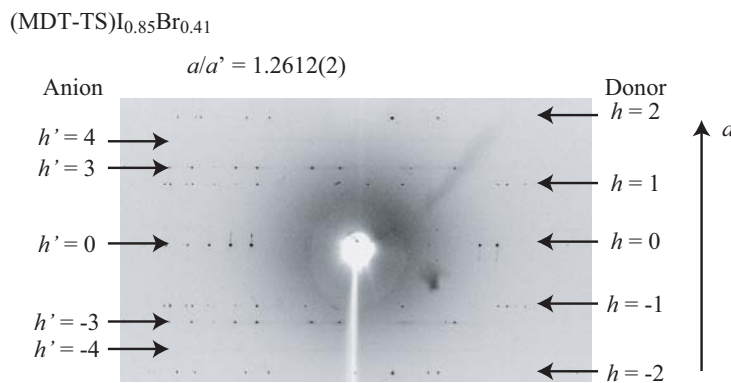


Fig. 2 (MDT-TS) $I_{0.85}Br_{0.41}$ の放射光X線振動写真

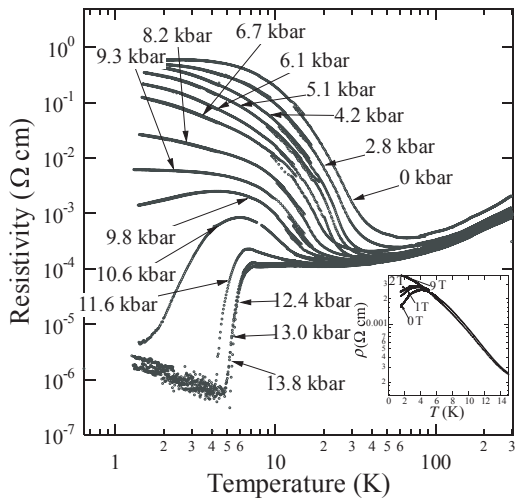


Fig. 3 圧力下における抵抗率の温度依存性(挿図は磁場下での抵抗率の温度依存性(9.8 kbar))

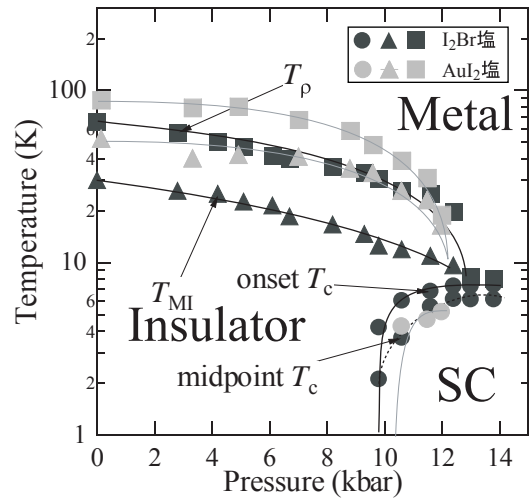


Fig. 4 MDT-TS 系有機伝導体の相図

(MDT-TS) $I_{0.85}Br_{0.41}$ に四端子測定法を用いて、液体He温度でパルス電流を印加したところ負性抵抗が観測された(Fig. 5)。二端子測定法を用いてパルス電圧を印加したところ、あるしきい電場を境に電気抵抗が4桁近く減少する非線形伝導が観測された。このしきい電場は温度を下げていくと増大する(Fig. 6)。このしきい電場付近においてオシロスコープを用いて電圧の波形を測定すると、 θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsCo(SCN) $_4$ で観測されたような発振周波数が約80 Hzのサイリスタ効果[3]が観測された。

[1] 川本、森: 固体物理 **41**(6) (2006) 389. [2] K. Takimiya *et al.*: *Chem. Mater.* **16** (2004) 5120; T. Kawamoto *et al.*: *Phys. Rev. B* **70** (2005) 052501.[3] F. Sawano *et al.*: *Nature* **437** (2005) 522.

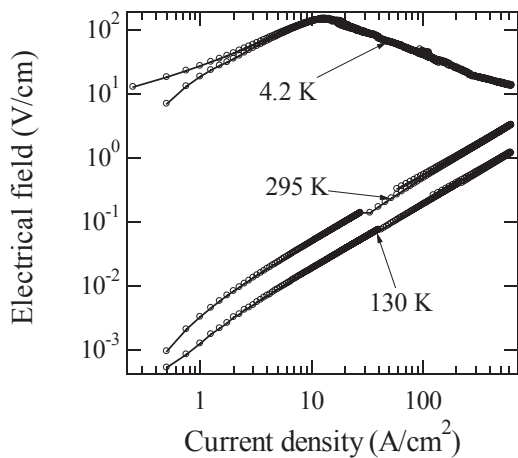


Fig. 5 電流パルスを印加したときの非線形伝導

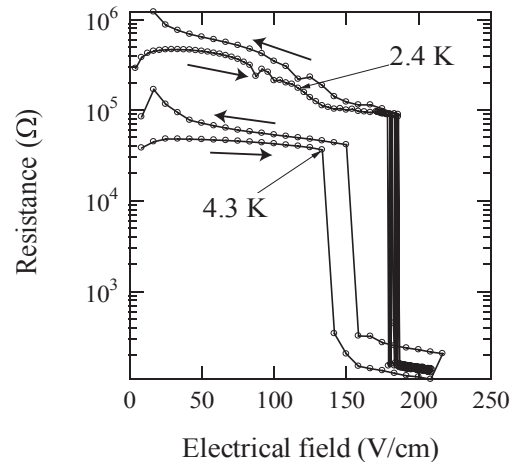


Fig. 6 電圧パルスを印加したときの非線形伝導