

## 論文内容の要旨

論文題目 有機擬2次元導体 $\beta''$ -(DODHT) $_2$ PF $_6$ の電子状態：電荷秩序と超伝導

比嘉百夏

### 1. 本研究の目的

新たな超伝導機構である「電荷揺らぎ」超伝導の可能性を持つと考える有機二次元導体 $\beta''$ -(DODHT) $_2$ PF $_6$ の物性測定を基に、電荷秩序－超伝導系物質の相図の確立と、電荷秩序の安定化に寄与する構造パラメーターの決定を目指した。さらに、電荷秩序相と超伝導相の中間に存在する電子相は、金属でも絶縁体でもない曖昧な挙動を示すため、近年まで、試料の質が悪いとして省みられてこなかったが、この中間電子相が、なんらかの電荷秩序の影響を残した「電荷揺らぎ相」とでも呼ぶべき電子相であり、電荷秩序と超伝導の関係を調べる上で鍵を握る相であると考え、この電子状態について新たな知見を得るべく測定を行った。

有機導体の電子状態の中で、超伝導状態はその発現機構をめぐって多くの謎を秘めており、酸化物高温超伝導体と対比しつつ、精力

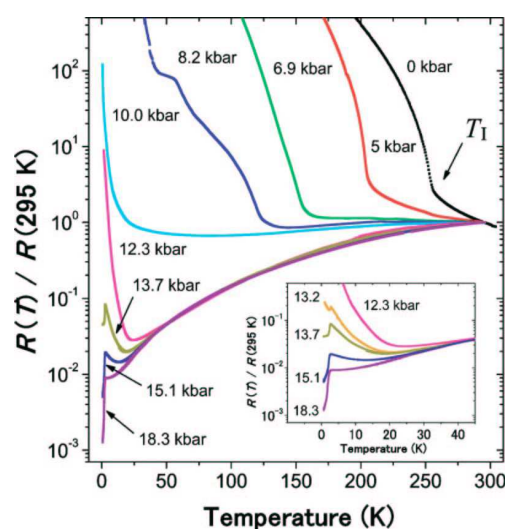


図1  $\beta''$ -(DODHT) $_2$ PF $_6$ の圧力下電気抵抗[1]。

的な研究が進められている。超伝導の発現機構としては、よく知られているフォノン機構に続き、酸化物や有機導体において確立されてきたスピン揺らぎ機構があるが、新機構として電荷揺らぎ超伝導の発見が期待されている。その上で注目すべき物質は、電荷秩序相と超伝導相の両方を持ち、その間に「電荷揺らぎ相」と呼ぶべき、金属でも絶縁体でもない電子相を持つ物質群である。それは、擬二次元有機導体の中でも $\beta''$ ,  $\alpha$ ,  $\theta$ 型分子配列を持つ物質群であり、これらの電荷秩序相と超伝導相の関係を調べることによって新たな超伝導機構の発見が期待できる。なかでも単位格子内に独立な分子が1個のみ存在する $\beta''$ 型塩、特に静水圧によって電荷秩序相と超伝導相の出現を制御できる $\beta''$ -(DODHT)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>は、両者の関係に直接迫り、中間電子相である「電荷揺らぎ相」が具体的にはどのような電子状態であるか調べるに適した物質であるといえる。

常圧下で電荷秩序絶縁体である $\beta''$ -(DODHT)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>に対する圧力の効果は図1に示す電気抵抗の温度依存性を基にした温度-圧力相図として得られている[1]。本研究では圧力領域を3つの領域、(1)明確な絶縁体転移が残っている低圧力域、(2)絶縁体転移が抑圧され、幾つかの抵抗異常がある中間圧力域、(3)金属的挙動を示し超伝導転移が観測される高圧力域、に分け、それぞれの電子状態について議論した。

## 2. 実験方法

測定に用いた $\beta''$ -(DODHT)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の作成は電解結晶化法を用いて行った。物性制御に必要な圧力を得るため、全ての測定は最大圧力1.9GPaまでの圧力セル内で行っている。

X線測定：MoKa線をX線源とし、0.7GPaまでのクランプ型圧力セルを用いた超格子測定と、同じくクランプ型圧力セルを用いた0.75GPa下、ダイヤモンドアンビルセルを用いた1.9GPa下の結晶構造解析を行った。

伝導測定：クランプ型圧力セルを用い、1.9GPaまでの伝導測定を行った。直流四端子法による電気抵抗測定、12Tまでの磁気抵抗測定、パルス法による抵抗測定、1MHzまでの四端子対法による交流インピーダンス測定を行った。

## 3. 実験結果と考察

1. で挙げた3つの圧力域のうち(1)の低圧力域の絶縁相は図2に示すようにX線超格子測定から確かに電荷秩序相であり、(3)の高圧力域の金属相では、シュブニコフ・ド・ハース振動は観測されないものの、図3に示すような擬一次元フェルミ面が原因の角度依存磁気抵抗振動が観測される金属状態であることがわかった。

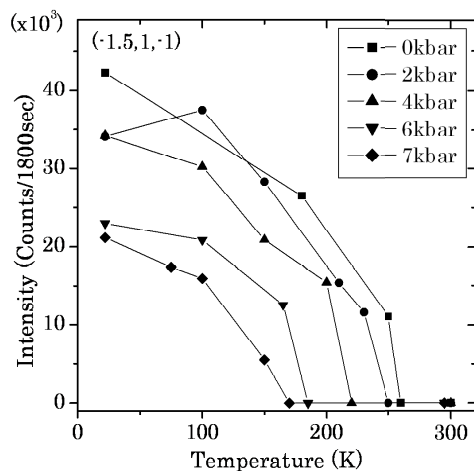


図2 超格子反射強度の圧力、温度依存性。

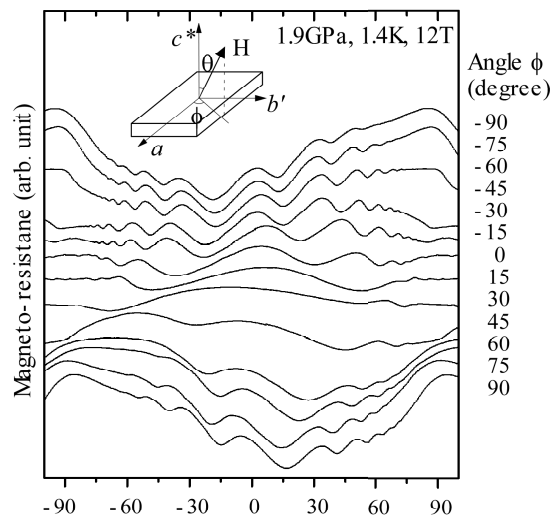


図3 1.9GPa 下の角度依存磁気抵抗振動。

また、X線結晶構造解析によって、高圧力域までの構造パラメーターの変化を追い、図4のような電子構造を得た。電荷秩序状態が不安定化し、金属化するときの条件として、バンド幅の増加に加えて電荷秩序ストライプに垂直な方向のトランスファー積分（バンド幅増加への寄与は小さい）が圧力とともに

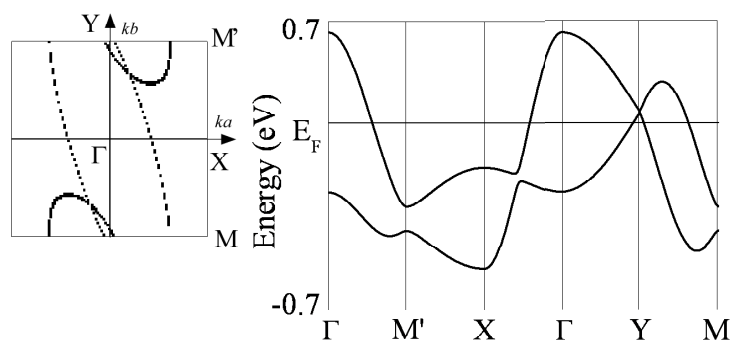


図4 正方格子にマップした1.9GPa 下のフェルミ面とバンド構造

に大きくなることを指摘した。これは同じ電子構造を持つ金属 $\beta''$ -ET塩と比較しても妥当な結果であり、 $\beta''$ 型2対1塩の相図として図5のような電荷秩序—「電荷揺らぎ」—超伝導—金属、電荷密度波相図を提案した。

中間圧力域については3つの異なる挙動を示す温度領域に分けることが可能である。

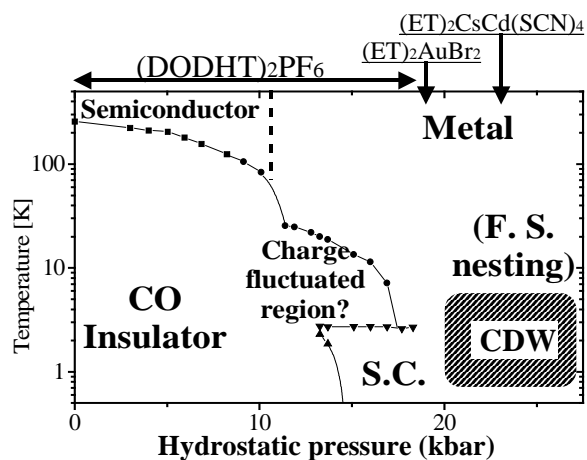


図5  $\beta''$ 型塩の相図。

(1) 高温域 (直流抵抗の温度変化が小さい) : パルス応答もインピーダンスも目立った特徴を見せない。

(2) 肩状に直流抵抗が上昇した直下の低温域 : パルス応答では電流－電圧に関して線形の応答が見られた。また、交流インピーダンス測定より数 10kHz 以下の低周波域では抵抗が低温に向かって著しく増大し始める温度付近において、誘電性に異常が見られるが、1MHz までの高周波域では特に異常は見られない。

(3) 抵抗が急上昇する極低温域 : パルス応答、交流インピーダンスとも高周波までの絶縁性を示し、パルス測定では非線形性が見られる。このときの電子状態は、多かれ少なかれ、電荷秩序状態が長距離秩序を持ち始めている状態であろうと考えられる。

中間圧力域の「電荷揺らぎ」状態の具体的な電子状態についてはまだまだわからない点も多く、今後、ミクロスコピックな測定や、理論も含めた具体的な電子状態の解明が必要であろう。

[1] H. Nishikawa, Y. Sato, K. Kikuchi, T. Kodama, I. Ikemoto, J. Yamada, H. Oshio, R. Kondo, and S. Kagoshima: Phys. Rev. B **72** (2005) 052510.