

2つの10 K級有機超伝導体 (BEDT-TTF)₂Ag(CF₃)₄(TCE) の新奇な構造

Two polymorphs of the (BEDT-TTF)₂Ag(CF₃)₄(TCE)
organic superconductors with T_c of 10 K class

川本正 (東工大院理工)

Tadashi Kawamoto (Tokyo Institute of Tech.)

1994年に米国のSchlueterらによって開発された (BEDT-TTF)₂M(CF₃)₄(TCE) ($M = \text{Cu, Ag, Au}$; TCE = 1,1,2-trichloroethane) には、 T_c が10 K級の針状結晶と T_c が2–4 K程度の六角板状結晶が存在することが報告されている [1,2]. 六角板状結晶は κ 型構造であることが結晶構造解析により確定しているため κ_L と表記される. 一方、針状結晶の構造は確定されておらず、格子定数から κ 型と類推されているだけであった (論文では κ_H と表記されている). 我々は、高 T_c 相の構造を決めるべく、放射光を用いたX線結晶構造解析を行った. 結晶溶媒であるTCEが抜け易い物質であり高真空状態にすることができないため、通常の冷凍機を用いた低温X線回折実験は行えない. そこで、高エネルギー加速器研究機構放射光施設 (PF) のBL-8AにてHeガス吹き付け冷却装置を用いて66 Kの低温で回折データ収集を行った.

結晶学データは、(BEDT-TTF)₂Ag(CF₃)₄(TCE), 単斜晶, $P2_1/n$, $a = 8.4013(2) \text{ \AA}$, $b = 13.1846(2) \text{ \AA}$, $c = 75.3636(7) \text{ \AA}$, $\beta = 90.1090(13)^\circ$, $V = 8347.8(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$ であり、独立な分子はドナー4分子、アニオン2分子、トリクロロエタン2分子である [3]. この晶型と格子定数は、1995年に米国のSchlueterらがツインの結晶に指数付けをして見積もったとされる値とほぼ同じである [4]. 単位胞は4枚の伝導シートを含んでおり、 κ 型と α' 型の伝導シートがアニオン層をはさんで交互に積層した構造である (図1(a), (b)). これまで α' 型として報告されている物質は、全て低温で絶縁化することが知られている. BEDT-TTF分子の結合距離から電荷移動量を見積もると、 α' 層では0.97(7)と0.30(7)が得られ、明らかに電荷秩序状態を示している. 従って、 κ 層だけが超伝導を担うことになる. これは、超伝導層が α' 層とアニオン層という極めて厚い絶縁層によって隔てられた、2次元性の強い超伝導体を示唆している.

最近、我々とは独立に (BEDT-TTF)₂Ag(CF₃)₄(TCE) の高 T_c 相とされる物質の結晶構造解析が報告されたが [5], 我々の結果とは異なる晶型 (三斜晶) と格子定数である. 特に、単位胞の体積は半分であり、伝導シートは2枚 (κ 層と α' 層が交互) しか入らない. 我々の構造では κ 層の分子の傾きは1層ごとに逆になるが、彼らの報告では全て同方向である. これは、単斜晶構造をもつ試料が、三斜晶構造の超格子構造の結晶ではないことを示している. また、三斜晶構造においても、 α' 層は電荷秩序状態 (0.9(2) と 0.1(2)) であると報告されている. ドナーシートの枚数からこの三斜晶の相を $\kappa\alpha'_1$ 相、我々が構

造を解いた単斜晶の相を $\kappa\alpha'_2$ 相と呼ぶことにする。Ag(CF₃)₄ 塩の高 T_c 相の発見当時に、多結晶を用いて測定された交流磁化率や共鳴周波数シフトの温度依存性において、2段階の超伝導転移と思われる振る舞い (9.4 K と 11.1 K) が報告されている [2]。したがって、2種類の高 T_c 相が存在する可能性が考えられる。

そこで、X線振動写真で $\kappa\alpha'_1$ 相と $\kappa\alpha'_2$ 相を分別した試料の磁気トルクを、マイクロカンチレバーを用いて単結晶1個で測定した。図1(c)に示すように、 T_c の違いが明瞭に現れている。クロスポイントで定義した T_c は、 $\kappa\alpha'_1$ 相が $T_c = 8.8$ K、 $\kappa\alpha'_2$ 相が $T_c = 10.5$ K と見積もられる。通常、この定義による T_c は、他の方法で決めた T_c よりも低い値を与える。そこで、磁気トルクの角度依存性において、超伝導に特徴的な磁気トルクの角度依存性が観測される温度を T_c とすると、 $\kappa\alpha'_1$ 相で 9.5 K、 $\kappa\alpha'_2$ 相で 11.0 K を得る。これらは、Schlueter らが報告した2つの超伝導転移温度と一致する。(BEDT-TTF)₂Ag(CF₃)₄(TCE) と表記される物質には合計3種類の超伝導体 ($T_c = 2.6$ K の κ 相、 $T_c = 9.5$ K の $\kappa\alpha'_1$ 相、 $T_c = 11.0$ K の $\kappa\alpha'_2$ 相) が存在することが明らかになった。

$\kappa\alpha'_1$ と $\kappa\alpha'_2$ 両相の Ag(CF₃)₄ 塩に関して、de Haas-van Alphen 振動の観測に成功し、 κ 層に特有のフェルミ面の存在が明らかになった。フェルミ面の断面積から1分子当りの平均電荷移動量は0.5となる。量子振動の結果は、超伝導が κ 層でのみ発現し、 α' 層は電荷秩序状態にあることと矛盾しない。

本研究は森健彦(東工大)、中尾朗子(高エネ研)、村上洋一(高エネ研)、宇治進也(物・材機構) John A. Schlueter(アルゴンヌ国立研)の各氏との共同研究である。

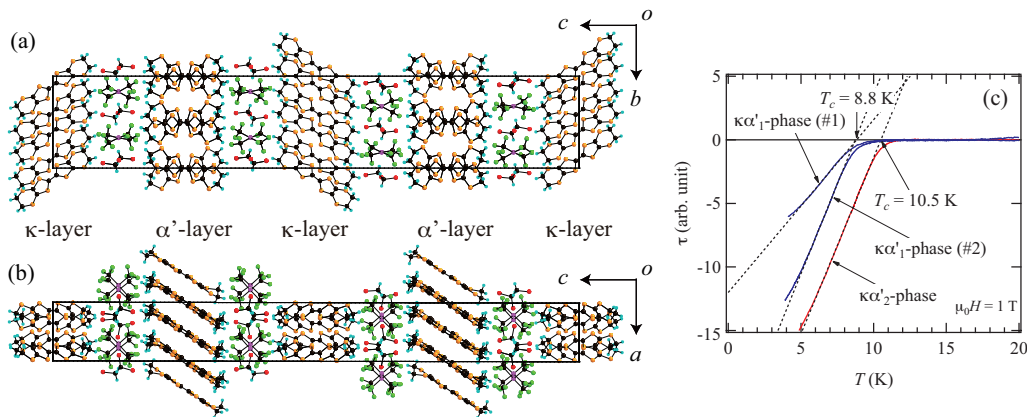


図 1: (a), (b) $\kappa\alpha'_2$ -(BEDT-TTF)₂Ag(CF₃)₄(TCE) の構造 (c) 磁気トルクの温度依存性

[1] J. A. Schlueter *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **190-192**, 781 (1999). [2] J. A. Schlueter *et al.*, *Physica C.* **230**, 379 (1994). [3] 川本ら, 日本物理学会 2010 年秋季大会 23pRB-10. [4] J. A. Schlueter *et al.*, *Adv. Mater.* **7**, 634 (1995). [5] J. A. Schlueter *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 16308 (2010).