

高压下 massless Dirac 電子系 θ -ET₂I₃ の構造多形と電子物性

Structural Variety and Physical Properties of a Pressure-induced massless Dirac system θ -ET₂I₃

東京理科大 理工 物理

田村 雅史

θ -ET₂I₃ は、わが国で最初に超伝導性や角度依存磁気抵抗振動 (AMRO) が見つかった物質である[1,2]。常温以下で金属伝導を示し、十分低温では、AMRO、量子振動、サイクロトロン共鳴、偏光赤外反射によって、Fermi 面とバンドパラメーター (分子間 transfer 積分) が解明されていて[3,4,5]、3/4-filling の二次元 Fermi 液体としての性質が明らかになっている。このことは、 θ 型構造の他の ET 塩がほとんど電荷秩序 (CO) 相への転移によって低温で絶縁化することと比べても、重要な意味をもっている。実際、常圧での NMR 測定[6]によれば、CO の兆候は見当たらず、少なくとも見かけ上は Korringa 則の温度変化を示している。

一方、数十 K 以上の電気伝導度は、他の有機導体と同様、金属としての温度依存性をもつのに、Fermi 液体論が成り立つには低すぎる値であり、遠赤外領域の高周波伝導度は、温度とともに増加するある振動数に極大を示すという動的擬ギャップをもつかのようなふるまいを見せる[7]。(このようすは、この物質が二量化や絶縁化をほとんど示さないため、特にはっきりわかるものである。) この異常金属性については、ごく最近になって CO 揺らぎとの関係を示唆する理論的解析がおこなわれている[8]。

これとは別に、 θ -ET₂I₃ を常温で約 0.5 GPa 以上に加圧すると、構造相転移を起こし、高压相は α -ET₂I₃ のゼロギャップ状態 (約 1.5 GPa 以上で実現し、低温で massless Dirac 電子系 である) とほとんど同じ電子物性を示す[9]。 θ -ET₂I₃ の高压相が、高压下の α -ET₂I₃ と同様に低温で massless Dirac 電子系としての性質を示すならば、より低い圧力でその物性測定が可能なので、有用な系だといえる。実際、NMR 測定によって、 θ -ET₂I₃ の高压相が massless Dirac 電子系になっていることが明らかになった[10]。

また、発見直後から θ -ET₂I₃ の超伝導は、試料によって不完全であることが知られていた[11]。Fermi 面の性質が明瞭な場合でも超伝導が微弱なことがしばしばあったことから、この超伝導の試料依存性は、二次元バンドに影響するものではなく、双晶境界など試料のもつ微妙な構造的問題に左右されていることが示唆される。

最近、ドイツのグループによって、as-grown の試料はわずかな超伝導体積分率しか示さないが、70°C で数時間アニールすると、やや高い温度でバルク超伝導体に転化することが報告された[12]。Fermi 面のようすなどは、以前のアニールしていない試料

を用いた以前の報告とほぼ変わらない。一方、田嶋 (private communication) によれば、アニール後の試料は massless Dirac 電子系にならない。(バルク超伝導と massless Dirac 電子系は排他的に出現するようである。) そこで問題は、アニール前の高圧下で massless Dirac 電子系になる試料と、アニール後のバルク超伝導を示す試料 (θ_T) で、いったい何が異なるのか、ということになる。

θ - ET_2I_3 の発見直後に報告された構造[13], ドイツグループによる θ_T の構造はいずれも空間群 $P2_1/c$ であるが、現在進めている X 線構造解析の予備的な結果によれば、ほとんど同じ格子定数でありながら、空間群 $P2_1/n$ で表わされ

る構造がある (図 1 左)。これが超伝導をほとんど示さないがアニールされれば θ_T になる試料なのではないかと考えられる。 $P2_1/c$ の構造と $P2_1/n$ の構造では、面内の分子配列や I_3^- イオンの主要な占有位置は酷似しており、ほぼ同じ二次元電子系を構成しているはずである。違いは、i) 現在得られている $P2_1/n$ の構造では、マイナー (5%) の I_3^- イオンが別の配向と位置にあること (図 1 左の破線部), ii) 映進操作の並進方向が c 軸か $a+c$ 軸かの違いによる、隣接する伝導層間の関係のわずかな相違である。いずれも、三次元性にかかわる乱れや構造上の問題といえる。

このような微妙な違いが、超伝導や massless Dirac 電子系の出現にかかわる理由は、解明されるべき重要な問題であり、現在はアニールによる構造変化を調べている。

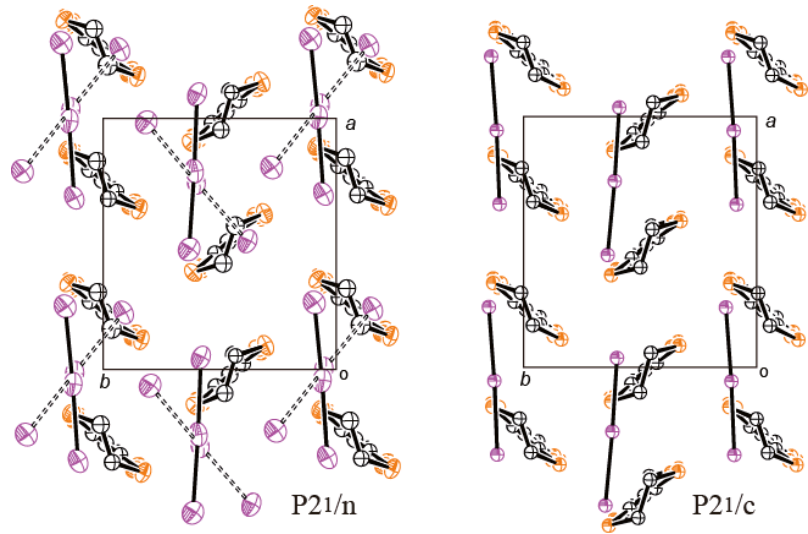


図 1 As-grown 試料の $P2_1/n$ 構造 (左) とアニール試料 (θ_T) の $P2_1/c$ 構造 (右) [12] の end-on 投影図.

References [1] H. Kobayashi et al.: Chem. Lett. 789 (1986). [2] K. Kajita et al.: Solid State Commun. 70 (1989) 1189. [3] T. Terashima et al.: Synth. Met. **70** (1995) 845, [4] M. Tamura et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 615. [5] Y. Oshima et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 143, [6] K. Miyagawa et al.: to be published, [7] K. Takenaka et al.: Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 227801, [8] L. Cano-Cortés et al.: to appear in Phys. Rev B, [9] N. Tajima et al.: J. Phys. IV **114** (2004) 263, [10] K. Miyagawa et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 063703, [11] R. Kato et al.: Chem. Lett. **957** (1986), [12] B. Salameh et al.: Phys. Rev B **75** (2007) 054509, [13] A. Kobayashi et al.: Chem. Lett. 2017 (1986).