

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 14 日現在

機関番号：82118

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2013

課題番号：23740285

研究課題名（和文） 電荷秩序相に隣接した超伝導相における電荷揺らぎの役割の研究

研究課題名（英文） Study of the role of charge-fluctuation in superconducting phase near charge-ordered phase

研究代表者

小林 賢介 (KOBAYASHI KENSUKE)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・研究員

研究者番号：70595537

研究成果の概要（和文）：

有機導体 $\beta$ -(meso-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$  の電荷秩序相に隣接した超伝導相における電荷揺らぎの役割を明らかにするために、放射光 X 線を用いて静水圧 0.5 GPa・圧力セル温度 5 K 程度までの圧力・温度範囲で単結晶構造解析が可能な実験装置を開発し、実験を行った。結果は、印加圧力 0.1 GPa でも最低温度まで超格子反射は観測されず、圧力印加によって急激に相関長が減衰することが分かった。

研究成果の概要（英文）：

To investigate the role of charge-fluctuation in superconducting phase of  $\beta$ -(meso-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ , we measured x-ray diffuse scattering under hydrostatic pressure by using new piston cylinder type pressure-cell. We found no superlattice reflection or diffuse scattering even at 0.1 GPa and 5 K. The correlation length of charge-ordered phase was unexpectedly decreased by applying pressure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：分子性固体、有機導体、放射光 X 線回折実験

## 1. 研究開始当初の背景

超伝導発現機構は、無機・有機物質を問わず物性研究において非常に興味深い研究対象である。近年、長距離電子間クーロン相互作用に起因する電荷秩序化が有機導体の絶縁相として多数見い出され、圧力を印加することで絶縁化を抑制し、超伝導相が発現する物質もいくつか報告された。これまでに報告された有機超伝導体は $\kappa$ 型 BEDT-TTF 系物質を中心としたモット絶縁相に隣接した系がほとんどであり、電荷秩序相に隣接した超伝導相を持つ物質の超伝導発現機構には非常に興味を持たれていた。特に注目される点は、

電荷揺らぎが超伝導発現機構にどのような役割を担っているかである。電荷秩序相では、電子は電子相関の微妙な大小関係によって局在化している。圧力印加によって電子相関の大小関係が変化し、遍歴化するときに生じる電荷揺らぎの役割は理論的に議論されていたが、実験的な研究例はあまりない。電荷の揺らぎを実験的に測定する方法として、電荷秩序化に伴う超格子反射まわりの散漫散乱として検出する X 線散漫散乱法が考えられるが、圧力下で X 線回折実験を行うことは常圧に比べて困難であり、また、通常の実験装置では 18 K 程度までの実験しか行えないた

め、圧力下超伝導相近傍の散漫散乱法を用いた研究例は報告されていなかった。

## 2. 研究の目的

本研究課題の目的は下記の2点である。

(1) 圧力下で単結晶を用いた X 線回折実験手法を確立する。

圧力印加は物性研究において非常に有用な実験手法であり、圧力印加によって物性に大きな変調を与え、物性発現機構の解明を試みる研究が様々な物質系で行われている。しかし、最も基本的かつ重要である圧力下の結晶構造に関しては、DAC を用いた粉末試料による研究手法が一般的であり、単結晶を用いた研究例は少ない。特に有機導体を含む分子性結晶の場合、単位包内に多数の原子が存在し、かつ結晶の対称性も低いため、構造解析には粉末試料よりも単結晶試料が適している。また、精度よく構造解析するためには多数の反射点が必要となる。このため、開口角の狭い DAC では構造解析精度を向上させることは難しい。結晶構造と物性は密接に関連しており、単結晶を用いた圧力下構造解析手法の確立は、分子性結晶の構造物性研究発展に必要不可欠である。

(2) 電荷揺らぎの超伝導相における役割を実験的に解明する。

これまでに報告されている有機超伝導体の大部分を占めるモット絶縁相に隣接した有機超伝導体では、超伝導発現機構は銅酸化物などと同様にスピン揺らぎが大きな役割を担っていると考えられているが、電荷秩序相に隣接した超伝導相における発現機構は有機・無機を問わず研究途上である。本研究課題では、比較的低圧で電荷秩序相が抑制され、超伝導相が出現する有機導体  $\beta$ -(meso-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> に着目し、超伝導相における電荷揺らぎの役割を実験的に明らかにすることを目的として研究を行った。

## 3. 研究の方法

電荷揺らぎを直接検出する方法として、放射光 X 線を用いた圧力下回折実験を行った。本研究課題で対象とした  $\beta$ -(meso-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> が本実験手法に適している点として下記の3点が挙げられる。

(1) 比較的低圧力(0.06 GPa)で電荷秩序が抑制され、超伝導相が現れる。

(2) 常圧で電荷秩序化に伴い超格子反射( $q = (h, k/2, l/2)$ )が出現する。

(3) 比較的高い超伝導転移温度( $T_c = 4.3$  K)を持つ。

長距離秩序を持つ電荷秩序相が存在し、分子変位も伴うことから、基本反射の2桁落ち程度の比較的強い超格子反射が常圧では観測されている。電荷秩序が圧力印加に伴って抑制されていく様子を、超格子反射から散漫散乱への変化として検出し、相関長の温度・圧力依存性と超伝導転移温度の圧力依存性との関係から、電荷揺らぎの超伝導相における役割を議論することが可能であると考えられる。

圧力下ではバックグラウンドが高くなってしまふ事は不可避であるため、できるだけ高い S/N 比を得るために KEK PF の BL-8A/8B にて放射光 X 線を用いて回折実験を行った。また、既存の実験装置の到達最低温度は 18 K 程度である為、超伝導転移温度以下となる 4 K 以下まで圧力セルを冷却可能な冷凍装置の開発も行った。試料へ圧力を印加する方法として、ピストンシリンダー型単結晶 X 線回折実験用圧力セルが存在していたが、シリンダー材料にベリリウムを用いており、ベリリウムからのデバイリングが解析の妨げとなるため、新たにデバイリングが存在しない低バックグラウンド圧力セルの開発も行い、これを用いて試料へ静水圧を印加した。

## 4. 研究成果

有機導体のような軽元素から成る物質においても常圧と同様の手法で 0.5 GPa 程度の圧力下で単結晶 X 線回折データの収集および構造解析を 5 K 程度まで行える実験装置作製を行い、実験手法を確立した。

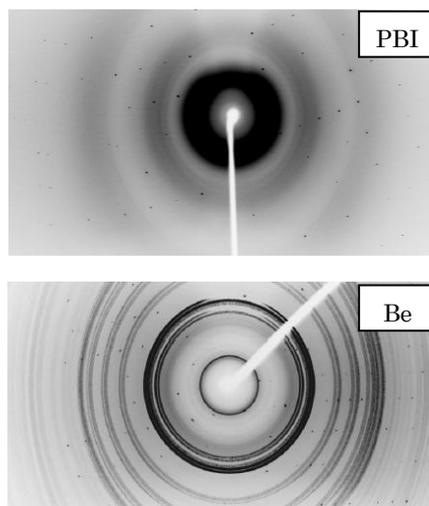


図 1. 圧力下 IP 振動写真。  
上：PBI シリンダーセル。  
下：Be シリンダーセル。

有機導体のような単位包内に多数の原子が存在する物質の構造解析を行うためには、単結晶を用いて多数の反射点を収集し、解析する必要がある。このため、圧力セルは開口角をDACなどより広くとれるピストンシリンダー型となり、シリンダー材料にはX線透過率がある程度高くデバイリングが存在しないエンジニアリングプラスチックであるPBIを採用した。これによって、到達圧力はベリリウム(Be)シリンダーセルの1.5 GPaに比べて0.6 GPaと低下したが、解析精度の向上は達成できた。図1に標準試料としてタウリン単結晶を用いたIP振動写真の測定例を示す。PBIシリンダーセルではBeシリンダーセルに存在するデバイリングが消失し、ぼやけたデバイリング状のバックグラウンドが存在している。室温0.4 GPaでの解析の結果、R値はBeシリンダーセルで0.043であったが、PBIシリンダーセルでは0.024まで低下した。圧力セル各部品の材料も極低温測定を考慮してSUSからBeCuへ変更を加えている。冷凍装置として、IP回折計に搭載可能なヘリウムフロー式冷凍機を新たに作製した。既存の冷凍装置はGM冷凍機を用いておりコールドヘッド温度7 K程度に対して圧力セル温度は18 K程度と約10 Kの温度差があった。Be窓付きシュラウド等、流用可能な既存装置は新冷凍装置でも使用可能とするため、試料周りの設計は共通化した。そのため、まずコールドヘッドの圧力セル固定部の設計見直しを行い、温度差は1 K程度まで改善できることを確認した。ヘリウムフロー式冷凍装置を用いた場合の到達最低温度は、コールドヘッド温度3.7 K、圧力セル温度4.8 Kであったが、類似装置から見積もった目標値は3 K以下であるので、今後、トランスファーチューブのニードルバルブ及びヘリウム槽の真空引きバルブ開度などの最適化を図ることで多少改善できる見込みである。

これらの新たに作製した実験装置を用いて、低温圧力0.1 GPa、18 keVの放射光X線を用いて5 Kまで散漫散乱測定を行ったが、超格子反射または散漫散乱は観測されなかった。PBIシリンダーセルのバックグラウンドが超格子反射を測定可能なS/N比であるか、圧力を印加しない状態の圧力セルを冷却して常圧の超格子反射の測定を行い、2~3桁落ち程度の強度で観測できることは確認できたので、圧力印加により超格子反射が予想以上に弱くなったと考えられる。図2に $\beta$ -(meso-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の圧力下IP振動写真を示す。常圧・室温の単位包における基本反射を示す位置に反射点が観測されているが、超格子反射である $q=(h, k/2, l/2)$ 位置には反射点は観測されなかった。X線検出器として用いたIPのダイナミックレンジは6桁あり、常圧では最大で4~5桁落ち程度の

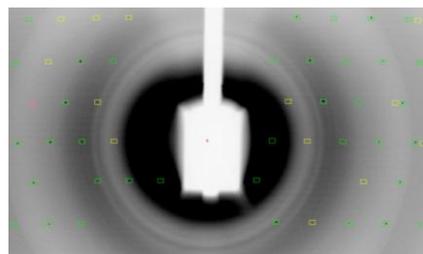


図2.  $\beta$ -(meso-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の0.1 GPa、5 KにおけるIP振動写真。四角枠は常圧の単位包における基本反射位置を示す。

超格子反射も観測可能である。PBIセルを用いた場合、バックグラウンドが最大カウントに対して3~4桁落ち程度あり、超格子反射強度が3桁落ち以下となると検出することが困難となる。電気抵抗率測定によると、印加圧力0.1 GPaでは40 K以下で絶縁体的振る舞いを見せるが、電荷秩序の長距離秩序は存在しないことが示唆される結果を得た。冷凍機の到達温度は試料温度5 K程度であったため、超伝導転移温度以下まで冷却することができず超伝導相の構造解析には至らなかったが、最低温での構造解析は、常圧と同じ単位包で解析した場合、R値0.056程度だった。目的のひとつである圧力下における単結晶X線回折実験手法の確立は概ね達成できたが、圧力下における散漫散乱観測は予想以上の強度の減衰により至らなかった。常圧で長距離秩序を持つ電荷秩序相が、圧力印加によって急激に減衰した理由は、圧力下ラマン散乱等からも示唆されている、異なるパターンの電荷秩序相が競合することで絶縁化が抑制された可能性も考えられる。複数の電荷秩序パターンが競合することで、単一のパターンしか存在しない物質に比べて電荷揺らぎが増幅され、超伝導が発現しているのかもしれない。しかし、現状のS/N比では短距離秩序を観測することはできなかったため推論の域をでない。しかしながら、 $\beta$ -(meso-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>が電荷揺らぎの超伝導相における役割を研究するために最適な条件を持つ今のところ唯一の物質であることは変わりなく、現状の実験的課題を改善し、散漫散乱観測を目指す予定である。

具体的な改善策として以下の3点を検討中である。

#### (1) PBIセルの細径化

PBIセルからのバックグラウンドをさらに低減するために、到達圧力は低くなってしまいがセル直径を細くする。これによってX線透過率の増大も同時に図れるため、S/N比の向

上が期待できる。

### (2) 輻射シールドの設計見直し

現状の装置では、圧力セル温度とコールドヘッド温度に約 1 K の温度差が生じている。この温度差を 0 に近づけることで、超伝導転移温度以下での構造解析測定を行う。1 段目の輻射シールドは概ね圧力セル専用形状であるが、2 段目のシールドは常圧測定と共通のため、改善の余地がある。同時にヘリウムフロー式冷凍装置の最適条件の探索も行い、圧力セル温度 4 K 以下の実現を目指す。

### (3) 試料サイズの拡大

回折実験に用いた試料は、 $0.5 \times 0.1 \times 0.02$  mm<sup>3</sup> 程度の長薄板状の形状である。圧力セルに導入できる試料サイズには制限があるが、X 線回折反射強度は試料体積に比例するため、試料の体積、特に厚みのある試料を得る事ができれば S/N 比の向上が見込まれる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 4 件)

① 小林賢介、熊井玲児、村上洋一、バックグラウンドを低減した構造解析用圧力セルの開発、日本物理学会第 67 回年次大会、2012 年 3 月 27 日、関西学院大学

② 磯野貴之、加茂博道、四竈格久、高橋一志、中尾朗子、熊井玲児、小林賢介、中尾裕則、村上洋一、山本薫、松林和幸、上床美也、森初果、水素結合を有する新奇な単一成分 k 型分子性導体の高圧物性、日本物理学会第 67 回年次大会、2012 年 3 月 24 日、関西学院大学

③ 四竈格久、下川達也、高橋一志、森初果、熊井玲児、中尾朗子、中尾裕則、小林賢介、村上洋一、木俣基、田島裕之、松林和幸、上床美也、圧力誘起超伝導体  $\beta$ -(meso-DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の構造及び伝導性、磁性、第 5 回分子科学討論会、2011 年 9 月 20 日、札幌コンベンションセンター

④ 市川敦、高橋一志、中尾朗子、熊井玲児、中尾裕則、小林賢介、村上洋一、森初果、電荷秩序系有機導体の電場応答、第 5 回分子科学討論会、2011 年 9 月 22 日、札幌コンベンションセンター

[その他]

ホームページ等

<http://cmrc.kek.jp/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小林賢介 (KOBAYASHI KENSUKE)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・研究員  
研究者番号：70595537

### (2) 研究分担者

なし

### (1) 連携研究者

なし