

機関番号：12601

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：21740244

研究課題名 (和文)

有機導体における超伝導相と電荷秩序相に挟まれた電荷揺らぎ相の電子状態

研究課題名 (英文)

Interplay of Charge ordered state and superconductivity in organic conductors

研究代表者

近藤 隆祐 (KONDO RYUSUKE)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：60302824

研究成果の概要 (和文)：

有機伝導体の電荷秩序絶縁相と金属相 (超伝導相) の関係を明らかにするために、静水圧力や一軸性圧縮を用いて、電荷秩序絶縁相から金属相の間で電子状態を変化させながら、交流インピーダンス測定・電気磁気抵抗測定・構造測定を行った。この結果、分子配列に依って、二相の関係は異なり、電荷秩序相と電荷揺らぎの強い金属相が直接接している場合と、二つの電子相の間に、本研究によって新たに見出された、電荷秩序金属相と目される電子相が挟まる場合があることを見出した。

研究成果の概要 (英文)：

To investigate the interplay of charge ordered insulating state and superconductivity (Metallic phase), electronic and structural properties of  $\alpha$ -,  $\theta$ -, and  $\beta$ - type organic conductors were studied under hydrostatic pressure and uniaxial strain. We found two cases; I) a metallic phase having strong charge fluctuation located neighboring the charge ordered insulating phase (COI), and II) a charge ordered metallic state existed between COI and the metallic phase.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
総計	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：有機導体、電荷秩序相、超伝導

## 1. 研究開始当初の背景

電荷秩序相近傍の超伝導相の研究は、その超伝導が電荷揺らぎ媒介という新機構であることが期待されるため、無機・有機を問わず様々な物質を対象に理論・実験の両面から精力的に研究が進められていた。主な研究対象物質は、無機物では  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 、有機物では、 $\beta$ -(meso-DMBEDT-TTF) $_2\text{PF}_6$  や  $\beta$ -DODHT $_2\text{PF}_6$  などであった。これらは、常圧で電荷秩序相を持ち、静水圧力印加によって超伝導の発現が電気抵抗測定によって見出されており、研究開始時点では、電荷秩序相と超伝導相の関係について詳細な事は判明していなかった。

研究代表者は、 $\beta$ -DODHT $_2\text{PF}_6$  が属する  $\beta$ 型有機導体に着目して研究を進めていた。研究の結果、

- (1) DODHT $_2\text{PF}_6$  の高圧相が、構造的な観点から見て、BEDT-TTF $_2\text{AuBr}_2$  や BEDT-TTF $_2\text{CsCd}(\text{SCN})_4$  に相当すること
- (2) これらの有機導体が、常圧低温において、一次元フェルミ面が不完全ネスティングすることによって発現する CDW 転移を持つこと
- (3) BEDT-TTF $_2\text{AuBr}_2$  が、一軸性圧縮によって CDW 相が抑圧され超伝導を発現すること

を見出していた。

また、物質開発によって、 $\beta$ 型と同様に CDW 相と超伝導相が近接するという相図を持った Hg 系  $\alpha$  型有機導体  $\alpha$ -BEDT-TTF<sub>2</sub>MHg(SCN)<sub>4</sub>(M=NH<sub>4</sub>, K) と同型の、 $\alpha$ -BEDT-TTF<sub>2</sub>CsCd(SCN)<sub>4</sub> も開発していた。

## 2. 研究の目的

研究代表者が提案している有機導体における電荷秩序絶縁相—超伝導相図において、二つの相の間に存在する電子相を対象として、系統的な電気物性・構造測定を行うことで、この相がどのような電子状態にあるのかを明らかにすることであった。具体的には次の二点が研究目標である。

(1)  $\beta$ "-DODHT<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の電荷秩序絶縁相—超伝導相の間にある電子相（以下、電荷揺らぎ相と呼ぶ）の電子状態がどのようになっているのかをマクロな電気・磁氣的測定によって明らかにする。また、研究代表者が提案する相図とは異なった形の電子相図を持つことが示唆されている、同型の分子配列を持った有機導体  $\beta$ "-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O に対しても、 $\beta$ "-DODHT<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> と同様の測定を行い、結果を比較・検討することにより、その違いの起因を明らかにする。

(2)  $\alpha$ -BEDT-TTF<sub>2</sub>CsCd(SCN)<sub>4</sub> 及び  $\theta$ -BEDT-TTF<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub> の一軸性圧縮誘起絶縁相に対する測定を行い、 $\alpha$  型分子配列を持つ有機導体について、電荷秩序相と超伝導・金属相の関係について、電子相図を提案する。得た相図を  $\beta$ "型のそれと比較・検討することによって、相図の普遍性や分子配列（＝電子構造）の違いの効果を明らかにする。

これらを取りまとめ、Mott 系とは違った強相関係系絶縁体—超伝導相図を確立し、電荷揺らぎによる新超伝導機構の発見を目指す、ことであった。

## 3. 研究の方法

$\alpha$  及び  $\beta$ "型と呼ばれる分子配列を持つ有機導体を静水圧力・一軸性圧縮印加といった方法で、電荷揺らぎ相内において電荷秩序相と超伝導相からの相図上の距離を制御し、交流インピーダンス測定、磁気抵抗測定、放射光を用いた構造測定を行った。それぞれの測定法で得られる情報について下記の通りである。

### (1) 高周波インピーダンス測定

Z- $\theta$  形式でインピーダンスのデータを取得することにより、測定対象の電子相が、抵抗の上昇に関係なく、金属相( $\theta=0$ )なのか、エネルギーギャップをもつ絶縁相( $\theta=90$ )なのかを明らかにできる。また、電荷秩序相転移は、

電荷配列パターンによっては強誘電相転移の一種と成り得るが、Z- $\theta$  形式でデータを取得しておけば、誘電率に換算することも容易である。

### (2) 構造測定

次章の研究成果内における、電荷秩序相と超伝導相の関係 (II) について、相転移の有無（並進対称性の破れ）を確定するため、放射光を用いた構造測定を行った。

## 4. 研究成果

下記三点が主な研究成果である。

### (1) 交流インピーダンス測定手法の改良

これまでの有機導体を対象とした交流インピーダンスの測定は、誘電率を求めることを念頭に、抵抗測定値の高い、面間方向に対して行われることが多かった。しかし、今回は伝導層内の電荷揺らぎを観測するのが目的であったため、測定は面内方向となる。このため、低抵抗に対しても高精度な測定が可能な四本の同軸ケーブルを用いる 4 端子対法を採用した。

低温において、交流インピーダンス測定を行うためには、試料が置かれている低温部まで、同軸ケーブルを延長しなければならない。4 端子対法において、同軸ケーブルの延長については、これまで

$Z = \cosh^2(\gamma)Z_m$  ( $Z$ : インピーダンス (真値),  $Z_m$ : インピーダンス (測定値),  $\gamma$ : 伝搬定数、 $l$ : ケーブル長)

という関係式 (丸善物理学講座 11 輸送現象測定 2 章高周波測定) が多用されていたが、今回、低抵抗の試料に対して、高精度の測定を行う上で、これを拡張した

$Z = (\cosh(\gamma l) + Z_0 \sinh(\gamma l) X_{1d}) / (\cosh(\gamma l) + Z_0 \sinh(\gamma l) X_{2d}) Z_m$

という式を見出し、用いた。(Z<sub>0</sub> は同軸ケーブルの特性インピーダンス、X<sub>1d</sub> X<sub>2d</sub> は使用している測定装置 (Agilent Tech. 4284A、4285A) 固有のパラメータである。)

また、同軸ケーブルは温度によって、その特性 ( $\gamma$ , Z<sub>0</sub>) が変化するため、精密な測定には、この補正も必要となる。このため、測定系には、測定に用いる 4 本の同軸ケーブルに加え、もう一本同種の同軸ケーブルを入れ、リファレンスとした。

具体的な測定手順は、

① 測定前に、リファレンスのケーブルの電気抵抗値と測定用同軸ケーブルの特性について、一対一対応を付けておく

② 測定時には、リファレンスの同軸ケーブルの抵抗値も同時に測定する

③ 測定後、リファレンス同軸ケーブルの抵抗に応じて、補正を施す

という手順で、本測定を行うことにより、低

抵抗でも高精度の測定が可能になった。  
また、試料をマウントするホルダー及び、圧力セルのフィードスルーは、主にコンデンサ成分(0~90)として、測定値に混入するが、これを取り除くためには、通例用いられる OPEN-SHORT-LOAD 補正で十分であることも判明した。

## (2) 電荷秩序相と超伝導相の関係(I)

### -β<sup>+</sup>型有機導体

β<sup>+</sup>型有機導体は、研究代表者によって、結晶構造から評価した  $V/t$  を横軸とした、電荷秩序相—超伝導相—CDW 相図が提案されており、強相関絶縁相である、電荷秩序相と超伝導相の関係が、これまで詳細な研究が進められている Mott 系とどのような違いがあるかについて、興味もたれる。この目的で、β<sup>+</sup>-(DODHT)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> に対する印加静水圧力を変化させながら、電荷揺らぎ相の交流インピーダンス測定、磁気抵抗測定、ラマン測定を行った。研究の結果、次の3点を明らかにした。

① β<sup>+</sup>-(DODHT)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> は、静水圧力 7kbar 前後に電荷秩序相と電荷揺らぎ相の境界が存在する。これは、次の実験事実から判明した。

- 交流インピーダンス測定によって、7kbar 以下では抵抗上昇が始まると同時に、試料を流れる電流の内、変位電流成分が増大するのに対して、7kbar 以上では伝導電流成分が主な成分のままであることが見出された。即ち、7kbar 以下では電荷秩序相転移に伴ってエネルギーギャップが形成されるのに対して、7kbar 以上では存在せず、抵抗上昇は電荷秩序の揺らぎによって引き起こされていることが示唆された。

- 電気抵抗の面内方向と面間方向を測定すると、7kbar 以下では同じ温度で抵抗上昇が起きるのに対して、7kbar 以上では、面内抵抗が先に高温から上昇し、次いで、それよりも低温において面間抵抗が上昇する事が見出された。即ち、7kbar 以下では、抵抗上昇と同時に三次元秩序が立つのに対して、7kbar 以上では、揺らぎのままである事が示唆され、上記の交流インピーダンス測定の結果と整合する。

② 電荷揺らぎ相内で磁気抵抗測定を行うことで、大きな抵抗上昇の中にも、超伝導を発現している成分があることを見出した。この超伝導の成分は静水圧力の印加が増すに従って増大し、これまで知られている圧力域の超伝導相に連続的に繋がることも明らかになった。また、この超伝導成分の発生は、電荷秩序相と電荷揺らぎ相の境界から立

ち上がっている様に見えることも明らかとなった。

③ Raman 測定は、電荷秩序相とでは、価数の異なったサイトが存在するに対して、電荷揺らぎ相内では価数均一であることが見出された。この結果は、交流インピーダンス測定で見出された、エネルギーギャップの有無と一致する。

これらの得られた実験結果は、これまで集中的に調べられてきた Mott 絶縁相—超伝導相図の境界とは、大きく異なっている。Mott 系では、超伝導相と Mott 絶縁相境界は、両相の混在が観測されているのに対して、今回得られた結果は、電荷秩序相と超伝導相の混在はなく、超伝導は電荷秩序が立とうしている揺らぎの強い金属相 (=電荷揺らぎ相) において発現している。この結果は、β<sup>+</sup>-(DODHT)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の超伝導が電荷揺らぎ機構であることを強く示唆するものである。

また、研究代表者が提案する相図とは、異なった形の電子相図を持つことが提案されていた有機導体 β<sup>+</sup>-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O についても、交流インピーダンス測定を行った結果、この有機導体において、これまで金属絶縁体転移と考えられていた抵抗上昇が生じて、変位電流成分は増大しないこと、すなわちエネルギーギャップは形成されていないことを明らかにした。この結果は、ラマン測定から提案された電荷配列パターンが、結晶対称性の低下を伴っておらず、実質的に電荷秩序相転移でないという事実と一致しており、これが、相図が同型でない理由であると考えられる。

今後の課題は、β<sup>+</sup>-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O の低温の電荷配列パターンがラマン測定から提案された通りに対称性の低下が無いかどうか、構造解析などの他の測定手法によって、確定させることである。

## (3) 電荷秩序相と超伝導相の関係(II)

### -α, θ 型有機導体

β<sup>+</sup>型分子配列とは別種で、かつ、電荷秩序相と超伝導相を持つ分子配列である α, θ 型の有機導体 α-BEDT-TTF<sub>2</sub>CsCd(SCN)<sub>4</sub> (以下、α-CsCd 塩)及び θ-BEDT-TTF<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub> (以下、θ-CsZn 塩)について、交流インピーダンス測定及び構造測定を行った。α 型と θ 型分子配列は、伝導面内で、ヘリンボーン (herringbone) 型と呼ばれる、“ハ”の字型に分子が配列しており、α 型と θ 型の分子配列の違いは、ユニットセルのサイズに依る。これらの試料を金属相から電荷秩序絶縁相に変化させるために、一軸性圧縮を用いた。下記、3 点を明らかにした。

① これまで、 $\theta$ -CsZn塩のc軸方向に5kbar程度の一軸性圧縮を印加すると、200K前後( $T_{\text{anomaly}}$ )で、電気抵抗にショルダー状の異常が現れることが知られていたが、これに伴って(1/3,0,1/4)の波数をもった電子相が出現することを明らかにした。つまり、この異常は結晶の並進対称性が破れる“相転移”であることを確定した。この観測された波数は、RbZn塩の高温相で構造揺らぎとして観測されている波数と一致している。この状態において、交流インピーダンス測定を行った結果、異常を示した温度以下でも顕著な変位電流成分の増大は観測されなかった。これは、この相転移に伴って、エネルギーギャップが形成されていないことを示している。

②  $\theta$ -CsZn塩のc軸方向に一軸性圧縮を増して行くと、これに伴って絶縁性の増大も観測されている。この時にどのような構造変調が見られるか調べるため、3, 6, 8, 10kbarと連続的に一軸性圧縮を印加した結果、次のように構造変調が変化することが分かった。3kbar: 低温において主ブラッグ点が4つに分裂した。これは、圧縮の印加に伴い格子がorthorhombicからtriclinicに低下したことを示唆している。

6kbar: 主ブラッグ点の分裂は納まり、 $T_{\text{anomaly}}$ 以下で明瞭な(1/3,0,1/4)に相当する波数をもつ超格子のみが観測された。

8kbar以上: 6kbarで観測された(1/3,0,1/4)に加え、RbZn塩の電荷秩序相で観測される、波数が(0,0,1/2)の超格子が観測された。同時に主ブラッグ点が2つに分裂することから、この二つの超格子を与える相は同一試料内で相分離していることも判明した。

これらの結果は、一軸性圧縮を増すに従って、絶縁化の機構も変化することを示している。

③  $\alpha$ -CsCd塩のc軸方向に一軸性圧縮を印加した結果、 $\theta$ -CsZn塩と同様に、200K前後のショルダー状の異常を見出した。この異常に伴って見出された超格子は、(1/3,0,1/3)と(1/4,0,1/4)であった。交流インピーダンス測定の結果も、 $\theta$ -CsZn塩と同様に、変位電流成分の増大は見出されなかった。この結果は、 $\alpha$ -CsCd塩の異常も、 $\theta$ -CsZn塩で見出されているものと非常に似通っており、この電子相の存在は、ヘリンボーン型の分子配列をもつ有機導体固有であることが示唆される。

上記の様に、 $\alpha$ 型と $\theta$ 型分子配列をもつ有機導体の電荷秩序相と超伝導(金属相)の間に、今回見出された新規な電子相があることが確立された。現在、この電子相の候補として、電荷秩序相金属相を考えている。この電子相は、理論によって、電荷秩序相近傍において発現しうる電子相として提案があったもの

であり、実験的には確立していない。この電子相の特徴は、電荷秩序は起きているが、これに伴って生じるエネルギーギャップが波数空間で全方向に対して開いておらず、部分的に開いているという点にある。

今後の課題は、

(1) 電荷秩序金属相における電荷配列を、構造解析やSTMなどの実験によって確定させること

(2) この電子相の安定に関わる問題として、 $\alpha$ -CsCd塩と $\theta$ -CsZn塩で観測される波数の違いが何に起因しているのかを明らかにする

(3) 電荷秩序金属相特有の伝導特性を見出す。

などであり、電荷秩序金属相の概念を確立させることである。

## 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)

[雑誌論文] (計6件)

① R. Kondo, M. Higa, S. Kagoshima, N. Hanasaki, Y. Nogami, and H. Nishikawa: Interplay of charge-density waves and superconductivity in the organic conductor  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>AuBr<sub>2</sub>, Phys. Rev. B 81, 024519 (2010). (査読有)

② S. Watanabe, R. Kondo, S. Kagoshima, R. Shimano, Ultrafast photo-induced insulator-to-metal transition in the spin density wave system of (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>, Physica B 405 (2010) S360-S362. (査読有)

③ M. Higa, R. Kondo, A. Murata, S. Kagoshima, H. Nishikawa, K. Yakushi, Electronic states of organic quasi-two dimensional conductor  $\beta''$ -(DODHT)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>: Charge ordering and superconductivity, Physica B 405 (2010) S17. (査読有)

④ S. Watanabe, R. Kondo, S. Kagoshima, R. Shimano: Observation of ultrafast photoinduced closing and recovery of the spin-density-wave gap in (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>, Phys. Rev. B 80, 220408(R) (2009). (査読有)

⑤ M. Mito, S. Kawagoe, H. Deguchi, S. Takagi, W. Fujita, K. Awaga, R. Kondo, S. Kagoshima: Effects of Hydrostatic Pressure and Uniaxial Strain on Spin-Peierls Transition in an Organic Radical Magnet, BBDTA•InCl<sub>4</sub>, J. Phys. Soc. Jpn, 78 (2009) 124705. (査読有)

⑥ R. Kondo, S. Kagoshima, N. Tajima, R. Kato: Crystal and Electronic Structures of the Quasi-Two-Dimensional Organic Conductor  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> and Its Selenium Analogue  $\alpha$ -(BEDT-TSeF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> under Hydrostatic Pressure at Room Temperature, J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009)

114714. (査読有)

[学会発表] (計 6 件)

- ① 近藤隆祐, 鹿児島誠一, 熊井玲児, 中尾朗子, 谷本由衣, 野上由夫, 澤博, 一軸性圧縮下  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub> の構造変調, 日本物理学会第 66 回年次大会, 2011.3.25, 新潟大学. (中止)
- ② 野上由夫, 戸田敦基, 近藤隆祐, 花咲徳亮, 神戸高志, 中尾朗子, (TMTCF)<sub>2</sub>X の CDW/CO の X 線放射光観察 1, 日本物理学会第 66 回年次大会, 2011.3.25, 新潟大学. (中止)
- ③ 高橋遼平, 矢澤美穂, 千葉亮, 開康一, 高橋利宏, 山本浩史, 近藤隆祐, 鹿児島誠一,  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub> の一軸圧縮下における電子状態; <sup>13</sup>C-NMR 研究 III, 日本物理学会第 66 回年次大会, 2011.3.25, 新潟大学. (中止)
- ④ 近藤隆祐, 鹿児島誠一, 山本薫, 葉師久弥, 西川浩之,  $\beta''$ -(DODHT)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の電荷秩序と超伝導, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010.9.23, 大阪府大.
- ⑤ 近藤隆祐, 鹿児島誠一,  $\theta$  型有機導体の一軸性圧縮下交流伝導度測定, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010.3.20, 岡山大学.
- ⑥ 近藤隆祐, 比嘉百夏, 村田淳, 鹿児島誠一, 西川浩之,  $\beta''$  型有機導体の電荷ゆらぎ相の電子物性 (II), 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009.9.25, 熊本大学.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等 なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

近藤 隆祐 (KONDO RYUSUKE)  
東京大学・総合文化研究科・助教  
研究者番号: 60302824