

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 29 日現在

機関番号：32665

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21740263

研究課題名（和文）異常超伝導を示す擬一次元有機導体の高圧力下におけるスピンと電荷の秩序

研究課題名（英文）Observation of Spin and Charge ordering in Quasi 1-D organic superconductor under high pressure

研究代表者

糸井充穂 (ITOI MIHO)

日本大学・医学部・助教

研究者番号：40422448

研究成果の概要（和文）： $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ は常圧で電荷秩序 ( $T_{\text{CO}} = 154 \text{ K}$ ) と反強磁転移 (AF:  $T_{\text{N}} = 8 \text{ K}$ ) を示し、約 6 GPaの超高压力下で超伝導(SC)転移 ( $T_{\text{C}} = 2.8 \text{ K}$ ) を示す。 $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ は圧力下で多彩な相変化を起こし、高圧力下電気抵抗測定から推測された圧力相図では、圧力増加と共に低圧側でスピン状態がAF(I)相-スピンパイエルス(sP)相又はスピンギャップ(SG)相-AF(II)相(整合SDW)と変化する。我々は $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ のAF相の詳細な性質や圧力誘起のSG相の起源を、NMRとは異なるプローブから解明することを目的とし、有機物質等の磁化の小さい物質のための磁化率測定用圧力発生装置の開発を行い、1 GPaまでの圧力下磁化測定を試みた。圧力増加とともに、 $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ の反強磁性転移温度が減少する事を確認した。また、量子臨界点近傍とされる 0.6 GPa付近で $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ の反強磁性がほぼ消失する事を確認した。

研究成果の概要（英文）：Quasi 1 D organic conductor  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  exhibits a charge ordering ( $T_{\text{CO}} = 154 \text{ K}$ ) and antiferromagnetic transition (AF:  $T_{\text{N}} = 8 \text{ K}$ ) at ambient pressure. Recently, superconducting (SC) phase was observed at  $T_{\text{C}} = 2.8 \text{ K}$  under  $\sim 6 \text{ GPa}$ , and a newly improved temperature-pressure (T-P) phase diagram was proposed based on the resistivity under high pressure. The expected phase change is AF(I) -sP (spin Peierls) or spin gap (SG) -AF(II). To investigate the spin state up to 1 GPa at low temperatures, the magnetic susceptibility measurement has been carried out with CuBe pressure clamp cell designed for organic materials. We have clearly observed AF phase was suppressed with applying external pressures and it disappeared at 0.6 GPa.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

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：擬一次元系 有機導体 TMTTF 超伝導 高圧力下測定

## 1. 研究開始当初の背景

有機物で初の超伝導が(TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>で観測されてから、(TMTCF)<sub>2</sub>X(C=Se, S; X:一価の陰イオン分子)系物質群は現在にいたるまで一次元物質の代表格として精力的に研究されてきた。(TMTCF)<sub>2</sub>Xは伝導を担うTMTCFの一次元鎖と絶縁層である対アニオンX<sup>1-</sup>の一次元の列からなる結晶構造を持つ(図1)。(TMTCF)<sub>2</sub>X系物質の最大の魅力は、化学圧力効果や印加圧力により出現する多彩な基底状態の移り変わりである。TMTSF系ではスピン密度波(SDW)を示し、約1 GPa(1万気圧)程度の圧力下で超伝導を示す。一方、(TMTTF)<sub>2</sub>X(PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>)はスピンパイエルス(sP)相(またはスピンギャップ(SG)相)と電荷秩序相(CO)から始まり、約5 GPa(50万気圧)という超高压力下で超伝導(SC)へと変化する。(TMTCF)<sub>2</sub>X系物質の圧力下および化学圧力下における電子相図は、1991年にJéromeにより体系化された(Jérome相

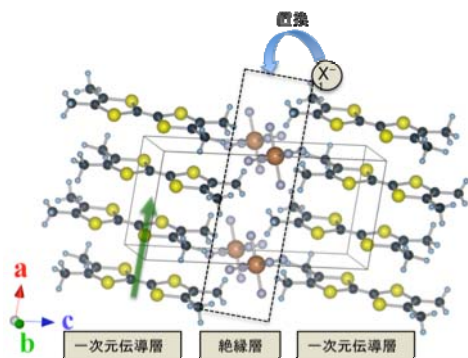


図1 (TMTTF)<sub>2</sub>Xの構造

図)。

近年、研究代表者らはTMTCF系でより一次元性の強い(TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>(基底状態: T<sub>co</sub> = 154 K, 反強磁性転移(AF) T<sub>N</sub> = 8 K)の超伝導相を初めて確認(T<sub>c</sub> = 2.7 K@6 GPa)し、その超伝導相が異常に広い圧力領域にわたることを発見した。そして“Jérome相図”を大きく負圧側に超えた(TMTCF)<sub>2</sub>Xの最終圧力図を提案した(図2)。しかしながら圧力下の測定法には限りがあるために、圧力相図の詳細な圧力変化や実質的な相の特徴をつかむには更なる調査が必要であった。

## 2. 研究の目的

完全な電子相関図を示すためには、(TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>の低圧~中圧領域(~4 GPa)までの圧力下電子相関を明確にす

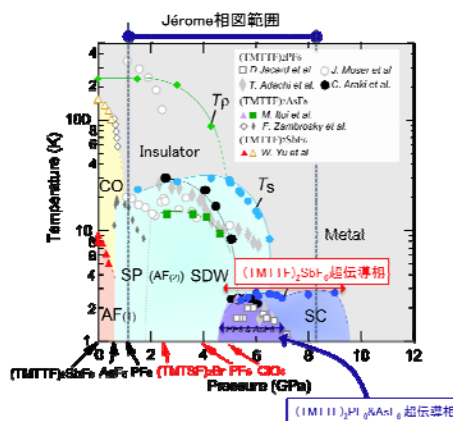


図2 (TMTCF)<sub>2</sub>X系の新規圧力相図。Jérome相図の範囲は点線で示した。

る必要がある。超伝導発現までの経緯が明確になればこの異常超伝導相の起源を知る手がかりとなる。そこで、本研究では擬一次元有機超伝導体(TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>の圧力下のスピン構造と圧力下の強相関電子状態と次元性から、擬一次元系の電荷とスピンの相互関係を明らかにし、一次元系物理の理解を発展させる事を目的とした。特に本研究では(TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>のAF相の詳細な性質や圧力誘起のSG相の起源を、NMRとは異なるプローブから解明することに絞り、有機物質等の磁化の小さい物質のための圧力下磁化率測定用・圧力発生装置の開発を行った。

圧力下磁化測定は、NMRのほかにバルク試料の磁化率が最も有効な手段であると考えられる。Yuらによる圧力下<sup>13</sup>C-NMR測定では0.4 GPaでAFは消失し、それ以降はsinglet状態になると示唆している

(W. Yu et al., Phys. Rev. B **70** (2004) 121101)。また最近、Iwaseらが、圧力下<sup>13</sup>C-NMRからsP相、AF(II)相のスピン状態を調査し、圧力印加ともにAF(I)は消失し、約0.5 GPaでスピンギャップ(SG)相が、約1.7 GPaでAF(II)相が出現する事を報告した(F. Iwase et al. Journal of Physics: Conference Series **215** (2010) 012063)。常圧で(TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>の磁化率は低温T<sub>N</sub> = 8 Kで反強磁性転移を起こすと急激に増大する。また、転移温度は磁場の増加とともに高温に移動する。しかし、(TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>の磁化は大変小さく10<sup>-5</sup>emu/mol程度であり、圧力セルに試料を入れた場合、微小な磁化の変化が周りの磁化に相殺されて測定が困難になる。そこで本研究では(1)静水圧性が高く、(2)十分な試料を入れることができる、(3)バック

グラウンド(BG)が小さく且つ対称なセルを設計し、磁化の小さい有機個体が簡便に測定できるシステムを開発することを目的とした。

### 3. 研究の方法

- (1) 有機導体用に開発されたプラスチックセルと小型 CuBe 圧力セル

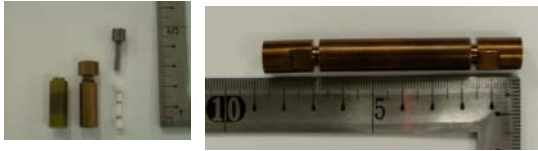


図3 (左) プラッシュック小型セルと CuBe の小型セルおよびその中身 (右) 全長約 8cm ほどの小型 CuBe セル

磁化の小さい有機導体のために開発されたプラスチック圧力セルと高圧を発生するために設計された小型圧力セル2種類を使用し、磁化率測定を行った。圧力媒体はフロリナート 70:77 混合溶液を用いた。圧力は Sn の超伝導転移温度で見積もった。

- (2) BG を押さえた CuBe 圧力セルによる圧力下磁化率測定

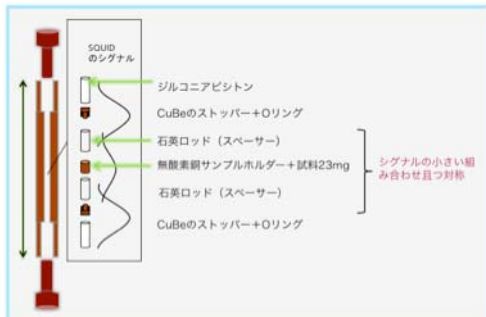
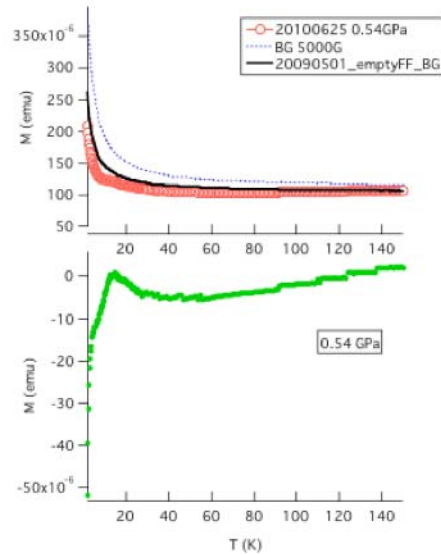


図4 従来型圧力セルと圧力セル内の構成部品

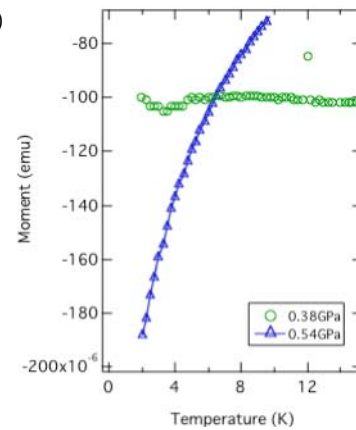
従来型の長めなCuBe圧力セルを用い、1 GPaまでの圧力下磁化率測定を行った。用いた圧力媒体はフロリナート混合溶液 70:77 (12.246 mm<sup>3</sup>)、セル内の圧力はSnの超伝導で見積もった。セル内に挿入されるサンプルホルダー、スペーサー、ピストン等の磁化率をそれぞれ詳細に測定し、サンプルのシグナルを際立たせる構成条件を割り出した。また、サンプルの入った圧力セルのシグナルの温度変化と、同条件(長さおよびセル内の構成)にした圧力セルのBGの温度変化を詳細に測定した。また解析方法は(1)(2)どちらも

SQUIDのsubtraction modeで測定し、同時に同じ温度点のサンプル+圧力セルのシグナルと圧力セルのBGのSQUID電圧値を引いてフィッティングすることにより、磁化率を求めた。(Quantum Design MPMS Application Note 1014-213 参照)

- (a)



- (b)



### 4. 研究成果

図5 (a) 0.54 GPa 下の圧力磁化率測定結果 (上: サンプル+圧力セルおよび圧力セルのBG の生データ, 下: サンプルの磁化率), (b) SQUID 電圧から解析して得られた磁化の温度変化(0.38 GPa および 0.54 GPa)

(1) タイプの圧力発生装置は、試料量が稼げるものの、セル自身のもつBGが非対称なため、有機導体の小さい磁気シグナルはBGに埋もれてしまい、測定が困難であることがわかった。特にプラスチック型セルは低温で圧漏れがおきやすい。そこで、(2)型の圧力セルを用い測定を行った。(1)と同様、圧力セル自身の

きなバックグラウンドを含むデータから、磁化の小さい有機物のシグナルを正確に得るには困難を極めたが、圧力セル内の磁化シグナルを対称にし、サンプルホルダーに無酸素銅、石英のスペーサーと磁化が小さい部品で固め、他のシグナルを遠ざけるように試料を設置することで、磁化測定 of 最適測定条件を割り出すことができた。

図5 (a) に 0.54 GPa 下で測定した圧力磁化率測定結果 (上: サンプル+圧力セルおよび圧力セルのBGの生データ, 下: サンプルの磁化率), (b) に SQUID シグナルを解析して得られた磁化の温度変化を示す。0.38 GPa 下では、約 3.5 K 付近に観測されていた反強磁性転移による磁化率の落ち込みが、0.54 GPa では完全に消失し、量子臨界点近傍とされるこの圧力下で  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  の反強磁性がほぼ消失する事を確認した。この磁化測定により、圧力増加とともに、 $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  の反強磁性転移温度が減少する事を確認した。この結果は図6の温度-圧力相図に示されるように Yu らが  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定より報告した結果とよい一致を示した。このように、静磁化率測定によって初めて AF 相が圧力下で消失することを明らかにした。

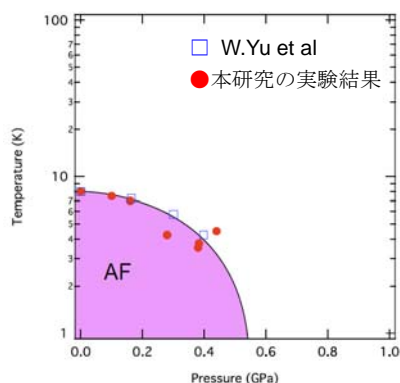


図6 圧力下磁化率測定から得られた反強磁性の転移温度と圧力 (□ Yu らの測定結果、●本研究の実験結果)

#### 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3件)

- ① M. Kano, H. Mori, K. Matsubayashi, M. Itoi, M. Hedo, T. P. Murphy, S. W. Tozer, Y. Uwatoko, and T. Nakamura (査読有)  
 “Anisotropy of Upper Critical Field in a One-Dimensional Organic System,  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  under High Pressure”  
 J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 024716 (7

pages)

- ② Miho Itoi, Yasuyuki Ishii, Shuho Takekoshi, Haruhisa Kitano, Kazuyuki Matsubayashi, Yoshiya Uwatoko, Toshikazu Nakamura (査読有)

“Completely hydrostatic pressure effect of anisotropic resistivity in the 1-D organic conductor  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ ”

Physica C: Superconductivity, Volume 470, Supplement 1, 2010, Pages S594-S595

- ③ 糸井充穂, 荒木千恵子, 松林和幸, 上床美也, 辺土正人, 中村敏和 (査読無)

“超高压下における擬一次元有機導体  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{SbF}_6, \text{TaF}_6$ ) の物性研究”

日本大学医学部一般教育研究紀要 第38号 (2010)

[学会発表] (計5件)

- ① 糸井充穂, 松林和幸, 上床美也, 中村敏和

「擬一次元系有機導体  $(\text{TMTTF})_2\text{TaF}_6$  の高压下における電気輸送特性」9月23日 (富山) 日本物理学会 2011 年秋季大会

- ② 糸井充穂, 石井康之, 松林和幸, 上床美也, 中村敏和

「圧力下磁化率測定による  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$  のスピン状態の解明」3月26日 (新潟)

日本物理学会第66回年次大会 (2011)

- ③ Miho Itoi, Yasuyuki Ishii, Kazuyuki Matsubayashi, Yoshiya Uwatoko, Toshikazu Nakamura,

“Pressure Effect On Quasi-One-dimensional Organic conductor  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ : Magnetic susceptibility under pressure”

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (2010) Kyoto July 8th

- ④ 糸井充穂, 石井康之, 松林和幸, 上床美也, 中村敏和

日本物理学会 2009 年秋季大会 (2009) 9月27日 (熊本)

- ⑤ Miho Itoi, Yasuyuki Ishii, Shuho Takekoshi, Haruhisa Kitano, Kazuyuki Matsubayashi, Yoshiya Uwatoko, Toshikazu Nakamura

“Completely hydrostatic pressure effect of anisotropic resistivity in the 1-D organic conductor  $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ ”

9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (2009) Tokyo September