

分子系物質(TMTTF)₂X (PF₆, AsF₆ および SbF₆)の超高压下圧力効果

東京大学物性研究所：糸井充穂*、荒木千恵子、狩野みか、
栗田伸之、辺土正人、上床美也、森初果
分子科学研究所：中村敏和

1980年に(TMTSF)PF₆ (TMTSF=tetramethyltetraselenafulvalene)において初めての有機超伝導が観測されてから、一次元有機伝導体(TMTCF)₂X (C = S and Se)の示す多彩な圧力下の物性は、現在に至るまで、多くの科学者を魅了してきた[1]。(TMTSF)₂X は約11~17 Kで、一次元の不安定性からSDWによるMI転移を示し、約1GPa以下の圧力で転移温度0.9 K~1.35 Kの超伝導を示す[2]。1991年に(TMTTF)₂PF₆ (TMTTF=tetramethyltetrathiafulvalene)を含めた圧力下の電子相関図が提唱され、一連の物質がspin-Peierls (SP)からSDW相を経て超伝導を起こすことが予測された[3]。近年、有機物質の分野において超高压下測定が浸透し、Diamond anvil や Bridgman anvil などを使用した圧力発生技術の進歩とともに、約5 GPaの圧力下で(TMTTF)₂PF₆の超伝導が観測され、J eromeによって提唱された圧力相関図の正当性が証明された[4][5]。

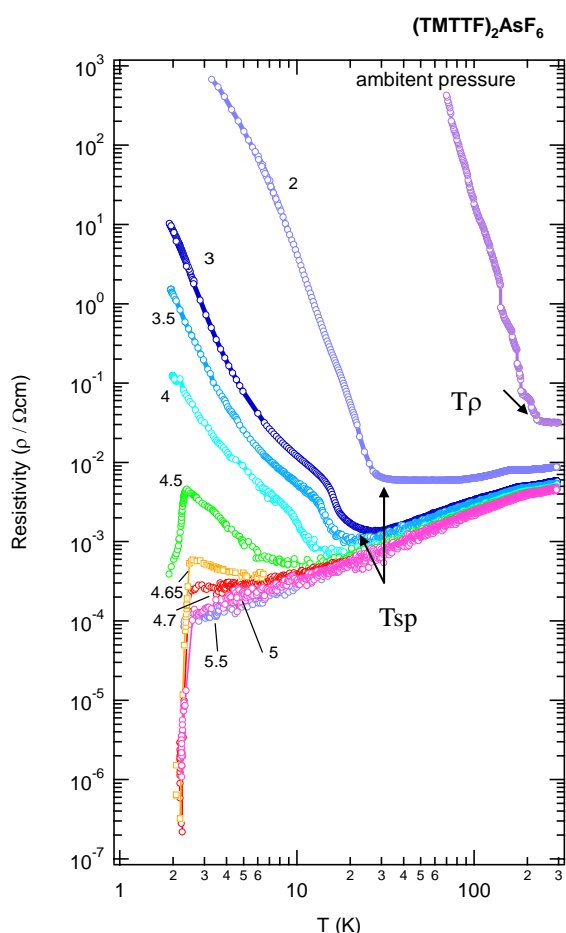


Fig.1. Temperature dependence of resistivity for (TMTTF)₂AsF₆ in double logarithmic plot at $2 < P < 6$ GPa. The insert shows a typical $\log \rho$ versus $1/T$ plot at several pressures.

(TMTTF)₂X (PF₆, AsF₆ および SbF₆)の基底状態はそれぞれ、charge-order (CO: PF₆, AsF₆, SbF₆) と SP (PF₆, AsF₆)、および反強磁性(SbF₆)である[6]。Anion sizeの大きいAsF₆およびSbF₆の超伝導はこれまで報告されておらず、これらの物質の超伝導探索には5 GPa以上の超高压が必要であることが予測される。また結晶が非常に柔らかく、強い異方性を示す(TMTTF)₂Xには、良質な静水圧が必須であると予想される。我々は10 GPaまで良質な静水圧を発生可能であり、柔らかな有機物質に対しても実績のあるCubic anvil 圧力発生装置を用いた超高压下電気抵抗測定を、一連の(TMTTF)₂X (X=PF₆, AsF₆, SbF₆)について、圧力誘起超伝導探索を兼ねて行い、圧力下における一連の物質の電子相関についての研究を行った。

Fig.1 に(TMTTF)₂AsF₆ の各圧力下での電気抵抗の温度依存性を示す。圧力の印加とともにCOによるmetal-insulator

転移温度 T_{CO} ($dp/dT < 0$) は抑制され、 ~ 20 K の SP 転移と帰属される転移が $\log \rho$ vs $1/T$ の変局点として観測される。更に圧力をかけると、半導体的な挙動が抑制され、超伝導転移 (T_C) が観測される。PF₆ 及び AsF₆ において今回我々は、ゼロ抵抗を初めて観測した。SbF₆ においても約 5.5 GPa 下で電気抵抗の急激な落ち込みが観測され、1 T ほどの磁場を印加すると電気抵抗の急激な落ち込みが消失することから、超伝導転移であると帰属した。我々は初めて (TMTTF)₂AsF₆ 及び (TMTTF)₂SbF₆ の超伝導の観測に成功した。(TMTTF)₂X における超伝導転移温度 ($T_C(\text{MAX})$) とその圧力範囲はそれぞれ PF₆: 2.5 K (4 ~ 4.75 GPa), AsF₆: 2.6 K (4.65 ~ 5 GPa), 及び SbF₆: 2.8 K (5.5 ~ 9 GPa) である。

今回得られた SbF₆ の P-T 相図と、過去に報告された (TMTTF)₂PF₆ における電子相関図を比較すると Fig. 2 のような新しい圧力下

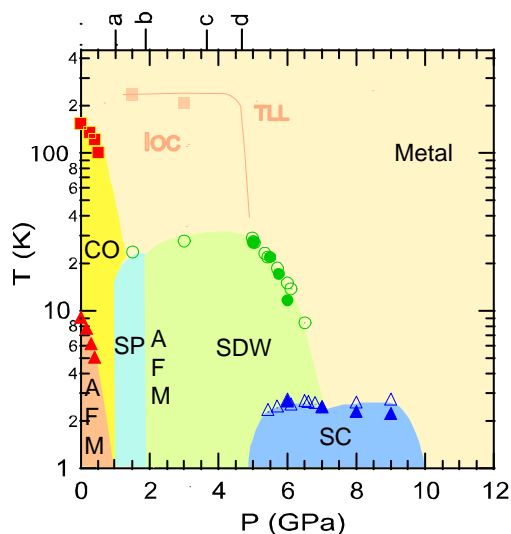


Fig2. Obtained Pressure-temperature phase diagram of (TMTTF)₂SbF₆. The notations of IOC, TLL, CO, AFM, SP, SDW, and SC refer to charge localized, Tomonaga-Luttinger liquid, charge order, antiferromagnet, spin-Peierls, spin density wave, and superconducting states, respectively. The upper letters designate compounds and indicate their location at ambient pressure in the generic phase diagram. (a) (TMTTF)₂PF₆, (b) (TMTTF)₂Br, (c) (TMTSF)₂PF₆, (d) (TMTSF)₂ClO₄.

における電子相関図が得られる。CO 及び反強磁性秩序温度 (AFM) は圧力とともに減少することが NMR から報告されている [7]。低圧力側・高温での Luttinger parameter K_ρ は 0.23 ~ 0.24 を示し、系の電子相関が Mott insulator と朝永-Luttinger 液体の境界にあることを示している。

約 5 GPa 下において K_ρ は、はじめて 0.25 を超え、高温側では朝永-Luttinger 液体として振舞うことが示唆される。また、低温側で SP とされる転移の活性化エネルギーは、約 5 GPa 下で急激に減少し約 5.5 GPa で完全に消失する。その相内では AFM と SDW 相が包括されていると推測される。最後に、5.5 ~ 9 GPa の圧力範囲で超伝導相が観測される。10 GPa 程度の低温・高圧力では、まだ系は Fermi liquid としての振る舞いは示していない ($\alpha \sim 1.5$) が、更なる加圧で Fermi liquid となることが予測される。

References

- [1] D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard. Phys. Lett. (Paris) 41 (1980) L95.
- [2] T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito 'Organic super-conductors' Springer
- [3] D. Jérôme. Science 252 (1991) 1509
- [4] T. Adachi, E. Ojima, K. Kato, H. Kobayashi, T. Miyazaki, M. Tokumoto, A. Kobayashi. J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 3238
- [5] D. Jacard, H. Wilhelm, D. Jérôme, J. Moser, C. Carcel, J. M. Fabre. J. Phys. Condens. Matter 13 (2001) L89
- [6] T. Nakamura. J. Phys. Soc. Jpn 72 (2003) 213; F. Ya. Nad, P. Monceau, C. Carcel, J. M. Fabre. Synthetic Metals 133 (2003) 265 ; J. P. Delhaes, C. Coulon, J. Amiel, S. Flandrois, E. Toreilles, J. M. Fabre, L. Giral. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 50, 43: R. Laversanne, C. Coulon, B. Gallois, J. P. Pouget, R. Moret. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 45 L393 (1984); A. Maaroufi, S. Flandrois, G. Fillion, J. P. Morand. Mol. Cryst. Liq. Cryst 119 (1985) 31
- [7] W. Yu, F. Zamborszy, B. Alavi, A. Baur, C.A. Merlic, S. E. Brown. J. Phys. IV France 114(2004) 35-40

*現在 : Universit de Versailles (itoi@physique.uvsq.fr)