

# 電荷秩序と共存する有機超伝導体における結晶構造及び電荷配置の解明 Study for crystal structure and charge ordering pattern in the organic superconductor with charge ordering transition

井原慶彦<sup>1,\*</sup>, 佐賀山基<sup>2</sup>, 熊井玲児<sup>2</sup>

<sup>1</sup>北海道大学大学院理学研究院, 〒060-0810 札幌市北区北10条西8丁目

<sup>2</sup>高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂1-1

Yoshihiko Ihara<sup>1,\*</sup>, Hajime Sagayama<sup>2</sup>, and Reiji Kumai<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Science, Hokkaido University, Nishi8 Kita10 Sapporo, 060-0810, Japan

<sup>2</sup>KEK-IMSS, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

## 1 はじめに

BEDT-TTF(bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene)分子を基本構造に持つ有機伝導体は、伝導を担う BEDT-TTF 層とカウンターアニオンからなる絶縁層が交互に積み重なった層状構造を持つ。低温で現れる電子物性はカウンターアニオンの種類や、BEDT-TTF 分子の伝導層内での分子配置によって反強磁性秩序、電荷秩序、さらには超伝導など多岐に渡っており、特に超伝導状態については隣接する他の秩序相との間の関係に興味を持たれている。本研究では電荷秩序状態が超伝導転移のごく近傍で観測されている $\beta$ "-(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Ga(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> 塩（以下 $\beta$ "-Ga 塩と略記する）について、極低温領域までの構造解析実験を行った。 $\beta$ "-Ga 塩は 100 K 程度で電気抵抗率、ラマン分光スペクトル、および熱容量に異常が見られ、弱い電荷秩序を起こしていると考えられている[1,2]。室温では C2/c の空間群に属しているが、100 K 以下の電荷秩序状態中における結晶構造は調べられていない。さらに低温では  $T_c = 7.5$  K で超伝導転移が観測されるが、その直前の 8.5 K において 2 回目の電荷秩序転移が起こることが NMR 分光測定により観測されている[3]。電荷秩序状態中で誘起される超伝導では電荷秩序転移近傍の電荷揺らぎが超伝導発現機構に関与している可能性もあるため、その電荷配列、および結晶構造を決定することが非常に重要である。そこで、本研究により 100 K 以下の結晶構造の解明、及び 8.5 K 以下で形成される電荷配列の直接観測を試みた。

## 2 実験

BL-8A の大型 IP2 次元検出器を用いた振動撮影法により結晶構造解析を行った。また、<sup>4</sup>He クライオスタットを利用し極低温領域までの実験を行った。2つの試料について測定し、1つは室温から最低温度まで急冷した後、徐々に昇温させながら測定を行った。2つ目の試料は室温から徐々に降温させながら同様の測定を行った。

## 3 結果および考察

どちらの試料についても 90 K あたりで、構造変化が観測された。しかし、急冷試料では反射スポットの分裂が観測され結晶の対称性が変化したことが予想されるのにたいし、徐冷した試料では格子定数の温度依存性に異常が見られただけで反射スポットの分裂は見られなかった。今回の測定では得られた結果の試料依存性が冷却速度によるものであるかどうかの確証は得られなかったため、今後の冷却速度を制御した実験が必要である。

次に、低温の電荷秩序転移をまたいだ 4 K と 15 K において振動写真を撮影し反射強度を比較したが、低温の電荷秩序に起因する超格子反射を見つけることは出来なかった。これは低温の電荷秩序に寄与するフェルミ面近傍の伝導電子が試料全体の電子に比べてごくわずかであることに起因している。つまり、低温の電荷秩序が伝導電子のみで起こっている可能性を示唆する。

## 4 まとめ

今回の実験により超伝導転移温度での結晶構造が明らかになった。この結果にもとづいた電子構造を調べることで、低温の電荷秩序、さらにはその後発現する超伝導の起源解明に寄与することが期待できる。

## 謝辞

本実験は中尾裕則准教授の助言により実現しました。ここに感謝致します。

## 参考文献

- [1] A. F. Bangura, A. I. Coldea, J. Singleton, A. Ardavan, A. Akutsu-Sato, H. Akutsu, S. S. Turner, P. Day, T. Yamamoto, and K. Yakushi, *Phys. Rev. B* **72**, 014543 (2005).
- [2] Y. Ihara, H. Seki, and A. Kawamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 083701 (2013).
- [3] Y. Ihara, Y. Futami, and A. Kawamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 014601 (2016).

\* yihara@phys.sci.hokudai.ac.jp