

# 超高压下における(TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>の異常超伝導相の発見

## -- 擬一次元有機導体の新規な相図の提案 --

1980年に(TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>で有機物質における初めての超伝導が観測されてから現在にいたるまで、化学式(TMTCF)<sub>2</sub>Xで表される物質群は精力的に研究されてきた。ここでC = Se(セレン)はTMTSF、C = S(硫黄)はTMTTFと呼ばれる有機分子で、結晶中で電子を供与する働きをし(ドナー)、X = PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>等は電子を受容して1価のアニオンとなる(アクセプター)。電荷移動錯体とよばれる、これらの物質では、TMTCF分子が積層した柱状構造と対アニオンXの列からなる結晶構造をとり、TMTCFの積層方向の伝導度が他の方向に比べて著しく大きく、擬一次元導体とよばれる。(TMTCF)<sub>2</sub>X系物質の魅力は、CやXを変えることによる単位格子の体積変化(化学圧力効果とよばれる)や外的圧力の変化により多彩な秩序状態が出現することにある。図1にその出現温度を示した超伝導やTMTTF分子上の電荷密度が一次元鎖方向に交互に濃淡の変調を示す電荷秩序、また磁氣的秩序として、通常の反強磁性、スピン密度が結晶の周期とはずれた変調を示すスピン密度波(SDW)状態、さらに、有機分子の積層方向で格子間隔が交互に変化し、近づき合ったスピン対が、合成スピンがゼロの非磁性(一重項)状態を形成するスピンパイエルス状態などである。これらの状態(相)が変数空間のどこに出現するのかを示すものを相図という。(TMTCF)<sub>2</sub>X系物質の温度・圧力相図は、1991年にジェローム(Jérôme)により体系化され、その結果は“Jérôme相図”と呼ばれ広く認められている。しかし、この相図中における(TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の圧力約5 GPa(1 GPaは大気圧の約1万倍)で出現する圧力誘起超伝導が実際に報告されたのは2000年、さらに(TMTTF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>の圧力誘起超伝導の報告は2007年であり、(TMTCF)<sub>2</sub>X系の電子物性の解明は圧力発生技術の向上とともに進展してきたといえる。最近、青山学院大学、東京大学物性研究所、琉球大学、分子科学研究所の研究者からなるグループは、12 GPaまで静水圧力が発生可能な装置を用いて(TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>の圧力下電気抵抗を測定し、この物質も圧力誘起超伝導体であること、さらに、その相図は明らかにJérôme相図と異なっていることを見出した。この研究は日本物理学会発行の英文学術誌Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)の2008年2月号に掲載される。

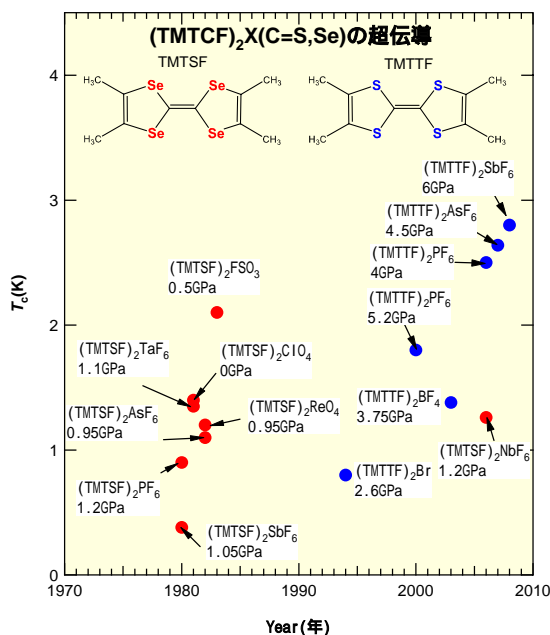


図1 (TMTCF)<sub>2</sub>Xの超伝導出現温度と発見年度

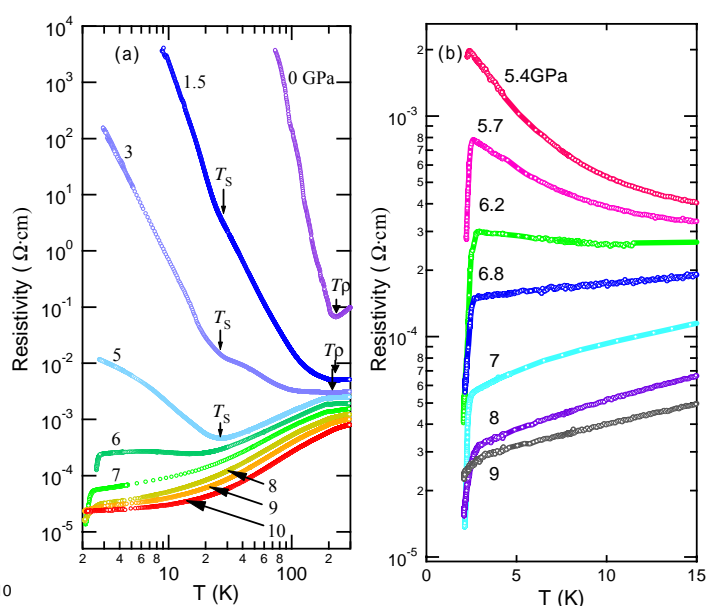


図2 (TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>の圧力下における電気抵抗の挙動

(TMTTF)<sub>2</sub>X 系の中で最も大きいアニオンをもつ(TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>の常圧下における秩序状態は電荷秩序(その転移温度は  $T_{co} = 154$  K)と反強磁性秩序 ( $T_N = 8$ K)である。この物質の基底状態は、他の(TMTCF)<sub>2</sub>X系には見られない反強磁性秩序であるため、Jérome相図が予想するような高圧下での超伝導相の存在の確認が長い間切望されていた。本研究によって、(TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>の超伝導は、5.4 GPa から 9 GPa におよぶ異常に広い圧力範囲で出現することが観測された(図 2)。同じ装置を用いた測定では、(TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> および AsF<sub>6</sub> は、それぞれ、4 ~ 5GPa および 4.5 ~ 5GPa で超伝導が出現しており、(TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>は超伝導の出現する圧力範囲が最も広い。また、超伝導転移温度は2.8 K ( $P_c = 6$  GPaと 7GPa 下)であり、(TMTCF)<sub>2</sub>X系では最高の転移温度を示した。今回得られた電気伝導測定結果と過去の報告を基に、新たに提案された(TMTCF)<sub>2</sub>X系の温度・圧力相図を図3に示す。(TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>については、圧力増加に伴う基底状態の変化、反強磁性→スピンパイエルス→反強磁性→SDW→超伝導→通常金属、が提起されている。

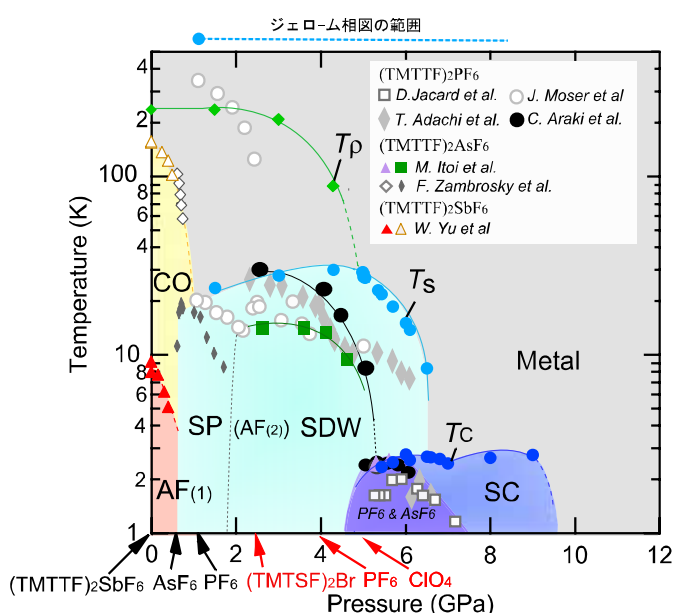


図 3 (TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub> を基にした新しい (TMTCF)<sub>2</sub>X の電子相関図。C, X による化学圧力に対応する静水圧力を矢印で示した。CO: 電荷秩序相、AF: 反強磁性相、SP: スピンパイエルス相、SDW: spin density wave 相、SC: 超伝導相を表す。

本研究で新しく提起された温度・圧力相図は、擬一次元有機超伝導体の研究に関して、新たな、かつ魅力的な疑問を投げかけている。(TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>の特異な超伝導相の起源とは？そして反強磁性が消失した後、スピンパイエルス相が出現しうるか？という問題である。(TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>の詳細な電子相関効果が明らかになれば、TMTTFの超伝導の発現機構がより明確化され、TMTCF系物質群全体の温度・圧力相図が完成される。今回の超伝導相の発見により、擬一次元系有機導体の物性解明がよりいっそう進展するものと期待される。

掲載論文誌: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) No. 2, p. 023701

電子版: <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/77/023701>

<情報提供: 糸井充穂(青山学院大学)、荒木千恵子、上床美也(東京大学)、  
辺土正人(琉球大学)、中村敏和(分子研) >