有機超伝導体におけるエックス線照射による乱れ効果
X-ray irradiation induced disorder effect in organic superconductors

東北大・金研　　佐野 康一郎，佐々木 孝彦，米山 直樹，小林 典男
K. Sano, T. Sasaki, N. Yoneyama and N. Kobayashi
Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

有機導体κ-(BEDT-TTF)$_2$X は、BEDT－TTF 分子をドナー分子、X 分子をアクセプター分子として、2 つの BEDT-TTF 分子あたり 1 つの電子をアクセプター分子に移動し、1/4 充填バンドを形成する電荷移動錯体である。特に BEDT-TTF 分子の配列様式がκ型と呼ばれるκ-(BEDT-TTF)$_2$X は BEDT-TTF 分子(以下 ET 分子)がダイマー構造を持つことで実効的に 1/2 充填バンドを形成する準二次元的な強相関電子系である。このような電子相関の強い系ではオンサイトクーロン相互作用 U とバンド幅 W の関係によって、金属－モット絶縁体転移が生じる。本実験で扱った電荷移動錯体の場合、結晶の柔軟性を利用して、物理的に外部から圧力を印加したり、また分子置換することにより化学圧力を加えることで、バンド幅 W を制御し、金属－絶縁体転移を起こすことが出来る。

最近、有機超伝導体κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu(NCS)$_2$(以下κ-NCS)にエックス線を照射すると、残留抵抗の増加と超伝導転移温度 T_c の抑制が報告されている[1]。一方で Mott 絶縁体κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Cl(以下κ-Cl)において、エックス線照射によるキャリアドープが直流電気抵抗測定[2]や光学測定[3]によって示唆されている。これはエックス線照射によって局所的な分子欠陥が起こり、乱れの効果とキャリアドープの効果が出現したと考えられる。しかし、エックス線照射によってどのような分子欠陥が生じているのか、電子相関にどのような変化を与えるのか、具体的には分かっていない。

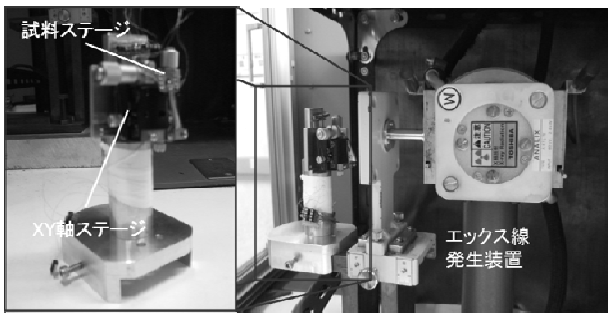

図1エックス線照射装置

2. 研究目的

本研究の目的は、有機超伝導体κ-NCS と比較してよりモット転移近傍に位置し、乱れとクーロン相互作用の効果が大きいκ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br(以下κ-Br)にエックス線を照射し、電気抵抗測定から強相関金属状態に与える乱れの効果を明らかにすることである。[4]

3. 実験

単結晶κ-Br は電気化学的酸化還元法によって育成した。電気抵抗測定は標準的な直流 4 端子抵抗測定で行い、*ac* 面に平行に電流を流した。試料へのエックス線照射(図 1)は室温(300K)においてタングステン管球（40kV, 20mA）を用いて弱い白色エックス線を照射することによって行った。照射量は照射時間を変えることによって変化させた。時間あたりの照射線量は約 0.5MGy/hour である。エックス線照射中の電気抵抗の変

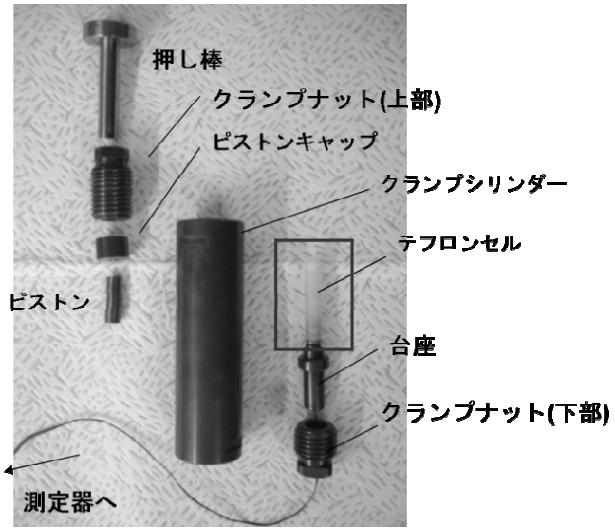

図 2 クランプ式圧力装置

化を記録し，数十時間のエックス線照射を行うごとに電気抵抗の温度依存性(室温～約 4K)を 0.4K/min の冷却速度で測定した。各試料の照射時間 t^{irr} は、室温でこの繰り返し照射を行った合計時間である。磁場中の磁気抵抗の温度依存性(室温～1.3K)は 15T 超伝導マグネットを使用して測定を行った。また圧力下における電気抵抗測定は、クランプ式圧力装置(図 2)を用いて、静水圧を約 0.2kbar ずつ印加し測定を行った。

4. 結果

図 3 に 0h (h:時間) から 500h までエックス線を照射したκ-Br の面内電気抵抗率の温度依存性を示す。t^{irr}<120h の比較的短い照射時間において、T_c は照射前の T_c = 11.8K から照射による単調な減少と残留抵抗の増加が観測された。これはエックス線による乱れの導入でクーパー対を壊す働き、すなわち対破壊効果と照射による分子欠陥により散乱の増加が起こっていることを示している。また照射前の 100K 付近の特徴的なブロードなピークも抑制された。50K 付近で電気抵抗の値が照射時間によらず変化しない交点ρ_{cross}(~ 30mΩcm)が存在する。これらの結果はオックスフォード大学のグループによって報告されているκ-NCS の結果と同一である[1]。しかし t^{irr}>200h 以上照射すると、超伝導性の消失が観測され、さらに先ほどの交点ρ_{cross}を通らない。最終的に t^{irr}=500h 照射すると、4k 以下の低温で抵抗率が 3 桁以上増加する絶縁体的挙動が現れることが分かった。これらの結果はエックス線照射による乱れの導入によって、金属－絶縁体転移が生じたことを意味している。

図 4((a)は図 3 と同じデータをアレニウスプロットしたものである。図中に示す比較的高温部(8K～45K)で絶縁体的挙動を示す温度領域では熱活性型の振る舞いをしている。ここで半導体においてはバンドギャップに相当する活性化エネルギーは照射時間に線形に変化していることが分かった。しかし、この場合のエネルギーの大きさはバンドギャップではなく、乱れた系における最近接準位へのホッピング頻度であるとかんがえられる。さらに高温極限での抵抗は，照射時間によらず 20mΩcm のほぼ一定値を取ることが分かる。またこの値は図 3 において金属－絶縁体転移に関係する交点ρ_{cross}とほぼ同じ大きさであることが分かった。ここでκ-Br が強い 2 次元異方性をもつことから 2 次元ホッピング伝導を仮定すると、高温極限抵抗は最小金属伝導度と推測できる。この抵抗値 20mΩcm から求めたシート抵抗 $R_{\square}$~133kΩ (アニオン層間隔 d =1.5nm)は、2次元の最小金属伝導度σ_{min} ~ 2.4×10^{-5}S から求まる。1/ σ_{min} ~ 41kΩ と較べて、同じオーダーの値を持っていると見積もられ

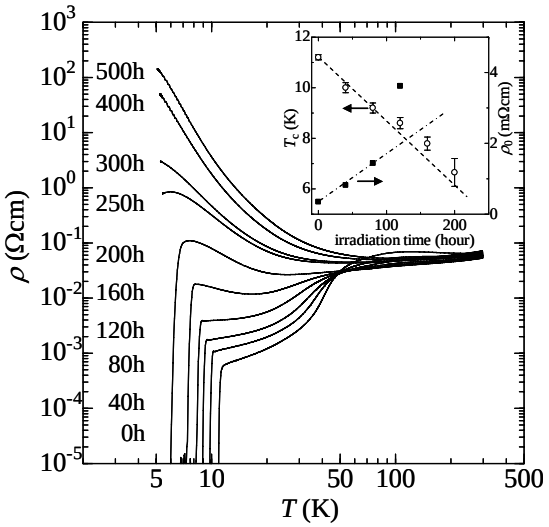

図 3 エックス線照射を行った κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]B の面内電気抵抗率の温度依存性。

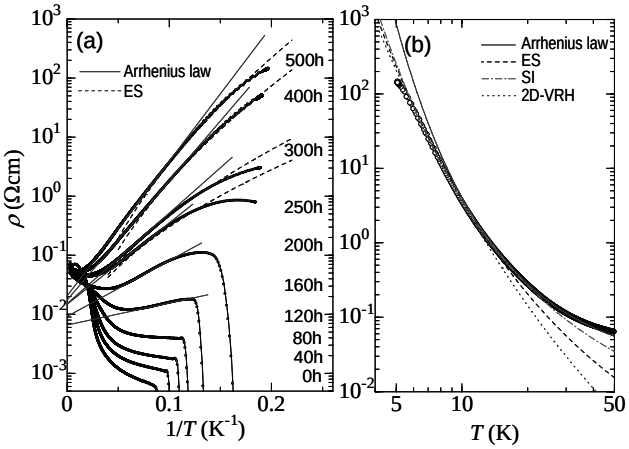

図 4 (a) エックス線照射を行った κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br の面内電気抵抗率の温度依存性のアレニウスプロット。(b) 500 時間照射した κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br のフィッテング曲線。

た。このことは、エックス線照射よる絶縁体化は不純物半導体で観測されるような 2 次元ホッピング伝導であることを示し、照射による金属－絶縁体転移では、局在効果が重要であることを示している。

しかし 10K 以下の温度領域では熱活性型から下向きに外れていく。この領域では可変領域ホッピングの電気伝導を示し、そのべき定数 n は次元性やクーロン相互作用の影響をうける。n=1/4 (1/3)の場合は3(2)次元の可変領域ホッピング伝導を示している。また Efros と Shklovskii(ES)によって提唱された n=1/2 は乱れた系に長距離クーロン相互作用を考慮した場合である。実験結果との比較では、べき定数による差異を見出せなかった。図4に n=1/2 の場合を載せた。今回の結果ではどの係数が適当であるかは判断できないが、k-Br が強い異方性を持つこととモット転移近傍の強相関電子系の物質であるとすると、2 次元の可変領域ホッピングまたは ES 式が適当であると推測される。

さらに絶縁体状態を解析するために、最近 Shinaoka と Imada(SI)によって提唱されている短距離クーロン相互作用を乱れた系に導入したアンダーソン・ハバードモデルの適用を試みた。図 4(b)に SI 式及び熱活性型、2 次元可変領域ホッピング、ES 式のフィッテングの結果を載せた。比較的高温域においては熱活性型の振る舞いをしているが、低温になるにつれて SI を示し、さらに低温では ES(または 2 次元可変領域ホッピング)の振る舞いにシフトしている。つまり低温でクーロン相互作用の短距離から長距離へのクロスオーバーが温度変化によって生じていることを意味している。

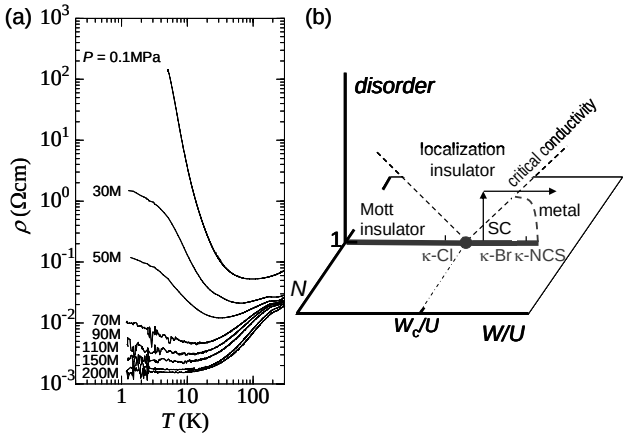

図 5 (a) 500 時間照射した κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br に静水圧を印加した時の電気抵抗率の温度依存性。(b) 乱れを考慮した模式的電子相図

図5(a)は500時間照射した試料に静水圧力を印加したときの抵抗率の温度依存性である。赤い曲線は各圧力印加時の磁気抵抗(15T 印加時)を示している。圧力印加によって低温における絶縁体状態は抑制され、低温で金属状態へ転移する。しかし、2.0kbar 程度印加すると未照射時と同程度の抵抗率まで絶縁体状態が抑制されたが、超伝導は観測されなかった。可能性として圧力印加(バンド幅 W の広がり)による T_c の減少が局在状態の抑制よりも先に起こってしまい、結果として超伝導が出現しなかったと考えられる。さらにこの圧力による金属－絶縁体転移付近の抵抗率と図 3 で定義されたエックス線照射による金属－絶縁体転移付近の抵抗率がほぼ同じ値をもつことが明らかになった。つまりバンド幅 Wと乱れの関係において、最小金属伝導度で定義されるような局在と金属の転移を含む電子相図（図 5(b)）を定義することが出来ることを示唆している。また磁場中抵抗はゼロ磁場のときの電気抵抗と変わらなかった。

5. まとめ

エックス線照射による乱れの導入と、圧力印加によるバンド幅制御によりモット転移近傍に位置するκ−Brの電子状態変化を電気抵抗測定により研究した。乱れの導入により金属－絶縁体転移が観測され、この絶縁体状態は乱れによる局在効果により生じ、ホッピング伝導が支配的であることが分かった。同系の若干電子相関が弱い有機超伝導体κ−NCS では、同じ程度の乱れでは絶縁体化しないので、モット転移点に近く電子相関が強い方が乱れによる局在が生じやすいことを本研究では実験的に明らかにした。

参考文献

[1] J. G. Analytis *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 177002.
[2] T. Sasaki *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 123701.
[3] T. Sasaki *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 206403.
[4] K. Sano, T. Sasaki *et al.*, arXiv:1003.2890v1