

# 擬一次元有機導体(TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub>におけるアニオンの秩序化の役割

## Role of the anion ordering in the quasi-one dimensional organic conductors (TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub>

北大・理 松永 悟明、駒田智也、宮澤雅臣、野村 一成  
東北大・金研 佐々木 孝彦

N. Matsunaga<sup>A</sup>, T. Komada<sup>B</sup>, M. Miyazawa<sup>C</sup>, K. Nomura<sup>A</sup>, T. Sasaki<sup>D</sup>,

<sup>A</sup>Department of Physics, Hokkaido University, Japan

<sup>B</sup>Department of Condensed Matter Physics, Hokkaido University, Japan

<sup>C</sup>Department of Quantum and Condensed Matter Physics, Hokkaido University, Japan

<sup>D</sup>IMR, Tohoku University, Japan

### 1. はじめに

TMTSF 分子は平板状をしており、その面に垂直な方向に広がった電子軌道( $\pi$ 軌道)が存在しているため、TMTSF 分子が積層している a 軸方向は電子軌道の重なりが大きく、通常、高い電気伝導率を示す。2:1 塩である(TMTSF)<sub>2</sub>X では、2つの TMTSF 分子から1個の電子がアニオン X に引き抜かれるので、TMTSF 分子1個当たりの平均価数は+0.5 価となり、1/4-filled の hole バンドができる。しかし実際には、a 軸方向に積層している TMTSF 分子は二量体を組んでいるため、1つの二量体あたり+1 価となり(TMTSF)<sub>2</sub>X のバンド構造は通常 1/2-filled となる[1]。

アニオンが正四面体構造をもつ非対称アニオン X=ReO<sub>4</sub> の場合、ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>アニオンは結晶中では二つの安定な配向をもち、低温で配向秩序転移をおこす。この温度を anion ordering(AO)温度( $T_{AO}$ )と呼ぶ。常圧の(TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> では波数(1/2,1/2,1/2)の周期で  $T_{AO} = 180\text{K}$  において秩序化し絶縁化する。アニオンの秩序化は、a 軸方向に新たに2倍周期の構造ができることを意味しており、系は四量化していると考えることができる。常圧の(TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> では AO による周期ポテンシャルが大きいので、1つの四量体あたり+2 価となり(TMTSF)<sub>2</sub>X のバンドは満たされ絶縁化していると考えられる。

一方、0.8GPa 以上の圧力下においては波数(1/2,1/2,1/2)の周期ではなく、波数(0,1/2,1/2)の周期で ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>アニオンが一度秩序化し[2]、さらに低温で部分的に波数(1/2,1/2,1/2)の周期でアニオンが秩序化する[3]。この圧力下では低温で超伝導相が現れる[4]が、c\*軸方向に磁場をかけると電子系の一次元性が

増加し、擬一次元的フェルミ面のネスティングを反映し、量子化されたホール抵抗を伴うスピン密度波(SDW)相に逐次相転移をする[5,6]。このような磁場の印加により生じる SDW を磁場誘起 SDW (FISDW) と呼ぶ。

これまで、非対称アニオンの秩序化と FISDW の関係は(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> を中心に詳しく調べられてきた。(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> では  $T_{AO} = 24\text{K}$  である。 $T_{AO}$  付近を徐冷すると低温で超伝導相が現れ、c\*軸方向に磁場をかけると量子化されたホール抵抗  $\rho_{xy} = h/(2Ne^2)$  ( $N = \dots, 5, 3, 1, 0$ ) を伴う FISDW 相に逐次相転移をする[7]。これまで、徐冷状態のホール抵抗の実験から量子数が  $N=1$  の単一相であると考えられてきた 9-27T の相が、17T より高磁場側のホール抵抗が冷却速度によらずほぼ一定である相と冷却速度の増大にともなってホール抵抗が大きく減少し量子化されない低磁場側の相に分かれていることを明らかにしてきた。また、 $N=1$  から  $N=0$  への転移磁場は冷却速度が増加するにしたがって低磁場側へ移動することがわかった [8,9,10]。

このように、非対称アニオンの秩序化をともなう擬一次元有機導体の電子状態は  $T_{AO}$  付近の冷却速度に大きく依存することがわかってきた。

### 2. 目的

本研究の目的は、非対称アニオンの秩序化をともなう擬一次元有機導体の基底状態の冷却速度依存性の起源を明らかにすることである。この目的のために、(TMTSF)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> に対して磁気抵抗の測定を圧力下で行った。

### 3. 結果

図1に 0.85 GPa の圧力下における電気抵抗の温度依存性を示す。160 K 付近に波数(0,1/2,1/2)のアニオンの秩序化によると考えられる抵抗のキंक構造がある。さらに 80 K 付近で波数(1/2,1/2,1/2)のアニオンの部分的秩序化によると考えられる抵抗の急上昇が観測された。160 K 付近と 80 K 付近の冷却速度をそれぞれ徐冷(0.1 K/min)と急冷(1 K/min)と計4通りについて調べたところ、両者を徐冷したAの状態が 80 K 付近の抵抗の上昇が一番大きかった。次に、160 K 付近を徐冷し 80 K 付近を急冷したBの状態が 80 K 付近の抵抗の上昇が大きかった。160 K 付近を急冷し 80 K 付近を徐冷した C の状態は 80 K 付近の抵抗の上昇があまり小さくなく、両者を急冷した D の状態が 80 K 付近の抵抗の上昇が一番小さかった。また 90 K 以上では抵抗の冷却速度依存性は実験精度の範囲内でなかった。このことより、80 K 付近の抵抗の急上昇が 80 K 付近の冷却速度により大きく影響を受けるが、160 K 付近の冷却速度も 80 K 付近の抵抗の急上昇に影響を与えていることがわかった。また、すべての冷却速度において 1.5 K 付近で超伝導相、 $c^*$ 軸方向に磁場を印加することにより FISDW 相が観測されたが、これらの相はどちらの冷却速度にもあまり依存性はなかった。徐冷相ではアニオンの秩序化は発達し、冷却速度が増大すると秩序化した領域は徐々に小さくなると考えられる。したがって、80 K 付近で波数(1/2,1/2,1/2)のアニオン秩序化が発達することが 80 K 付近の電気抵抗の急上昇の起源であると考えられる。

図2に 0.85 GPa の圧力下における 17 T までの磁気抵抗の磁場依存性を示す。磁場は  $c^*$ 軸方向にかけた。6.0 K では磁気抵抗はあまり磁場依存性がないが、それ以下の温度では FISDW 転移にともなう磁気抵抗の上昇が磁気抵抗のヒステリシスをともなう観測された。FISDW 相への転移は図4にまとめた。

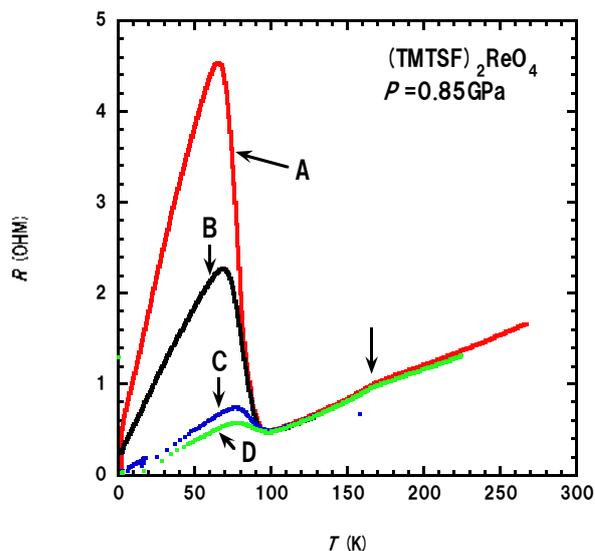


Fig.1 Resistance versus temperature in  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$  at 0.85 GPa. A: Slowly cooled (0.1 K/min) through 160 K and 80 K. B: Rapidly cooled (1 K/min) through 160 K and slowly cooled through 80 K. C: Slowly cooled through 160 K and rapidly cooled through 80 K. D: Rapidly cooled through 160 K and 80 K.

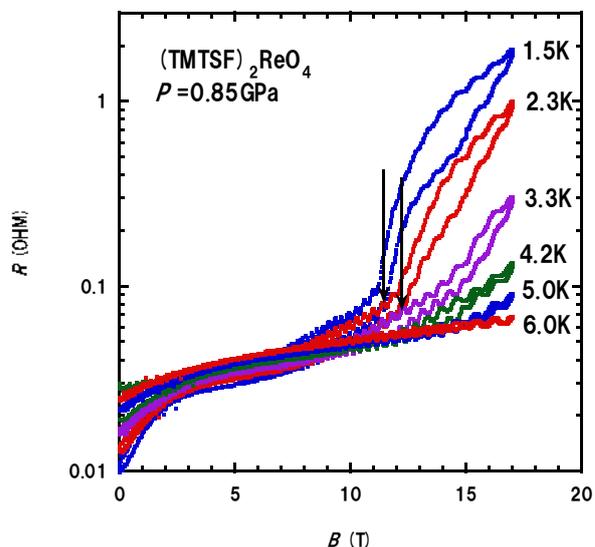


Fig.2 Magnetoresistance of  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$  at 0.85 GPa with the field parallel to the  $c^*$  direction at 1.5, 2.3, 3.3, 4.2, 5.0 and 6.0 K.

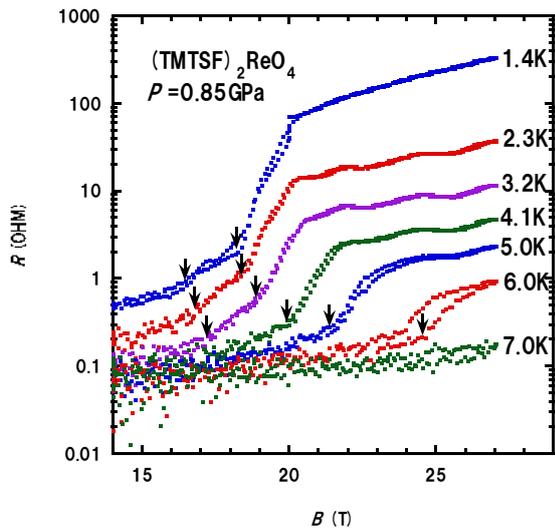


Fig.3 Magnetoresistance of  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$  at 0.85 GPa with the field parallel to the  $c^*$  direction at 1.4, 2.3, 3.2, 4.1, 5.0, 6.0 and 7.0 K.

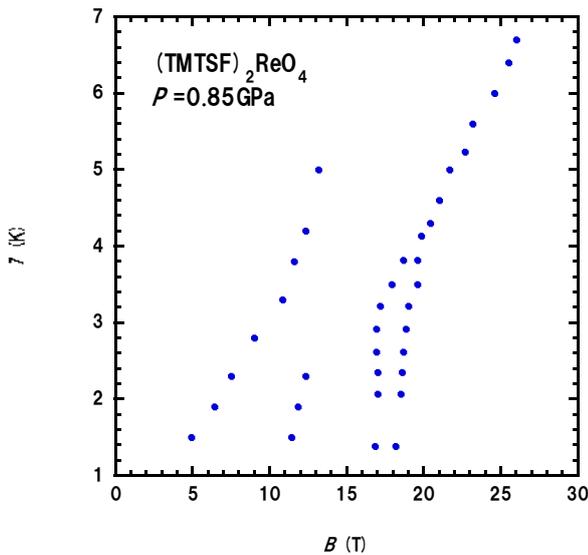


Fig.4 The FISDW phase diagram in  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$  at 0.85 GPa with the field parallel to the  $c^*$  direction constructed from many field sweeps.

図3に0.85 GPaの圧力下における27 Tまでの磁気抵抗の磁場依存性を示す。磁場は $c^*$ 軸方向にかけた。7.0 Kでは磁気抵抗はあまり磁場依存性がないが、それ以下の温度ではFISDW転移にともなう磁気抵抗の上昇が磁気抵抗のヒステリシスをともな

って観測された。18~19付近に見られる抵抗の急上昇は $N=0$ の相への相転移であると考えられる。FISDW相への転移は同様に図4にまとめた。

図4は図2と図3より求めた $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ のFISDW相図である。この相図より磁気抵抗のヒステリシスが消える高磁場相は $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ と同様に $N=0$ の相であると考えられる。今後、ホール係数の測定を行い低磁場側の相がどのような量子状態であるかを明らかにしていきたい。

#### 4. まとめ

本研究により $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ の2つあるアニオン秩序化付近の冷却速度が基底状態に及ぼす影響を明らかにすることができた。ただし、現時点ではFISDW相にアニオン秩序化付近の冷却速度が及ぼす影響はよくわかっていない。今後、より高圧側のFISDW相のアニオン秩序化付近の冷却速度依存性を調べていき、FISDW相にアニオンの秩序化が果たす役割を明らかにしていきたい。

#### 主な発表論文

1. N. Matsunaga, K. Yamashita, H. Kotani, K. Nomura, T. Sasaki, T. Hanajiri, J. Yamada, S. Nakatsuji, H. Anzai, *Physical Review B* Vol. **64**, 052405 (2001)
2. K. Yamashita, N. Matsunaga, K. Nomura, T. Sasaki, T. Hanajiri, J. Yamada, S. Nakatsuji, H. Anzai, *Synthetic Metals* **133-134** P. 63-64 (2003)
3. A. Ishikawa, N. Matsunaga, K. Nomura, T. Sasaki, T. Nakamura, T. Takahashi, G. Saito *Physical Review B* **67**, 212404-1-4 (2003)
4. N. Matsunaga, K. Hino, T. Ohta, K. Yamashita, K. Nomura, T. Sasaki, A. Ayari, P. Monceau, M. Watanabe, J. Yamada and S. Nakatsuji *J. Phys. IV France* **131**, 269-272 (2005)
5. Noriaki Matsunaga, Katutosi Hino, Takamichi Ohta, Katsumi Yamashita, Kazushige Nomura, Takahiko Sasaki, Maki Watanabe, Jun-ichi Yamada, and Shin'ichi Nakatsuji *JOURNAL OF LOW TEMPERATURE PHYSICS* **142** (3-4): 473-476 (2006)

## 参考文献

- [1] T. Ishiguro, K. Yamaji, and G. Saito, *Organic Superconductors II* (Springer-Verlag, Berlin, 1998).
- [2] S. Tomic and D. Jérôme  
*J. Phys.: Condens. Matter* **1** 4451 (1989)
- [3] C. Colin, P. Auban-Senzier, C. R. Pasquier and K. Bechgaard  
*Europhys. Lett.* **75** 301 (2006)
- [4] S. Tomic, D. Jérôme and K. Bechgaard  
*J. Phys. C: Solid State Phys.* **17** L11 (1984)
- [5] H. Schwenk, S. S. P. Parkin, R. Schumaker, R. L. Greene and D. Schweitzer  
*Phys. Rev. Lett.* **56**, 667 (1986)
- [6] W. Kang, J. R. Cooper, and D. Jérôme  
*Phys. Rev.* **B43**, 11457 (1991)
- [7] S. K. McKernan, S. T. Hannahs, U. M. Scheven, G. M. Danner, and P. M. Chaikin,  
*Phys. Rev. Lett.* **75**, 1630 (1995)
- [8] N. Matsunaga, A. Briggs, A. Ishikawa, K. Nomura, S. Takasaki, J. Yamada, S. Nakatsuji, H. Anzai  
*Physical Review B*, Vol.**62**, P.8611-8614 (2000)
- [9] N. Matsunaga, A. Ayari, P. Monceau, A. Ishikawa, K. Nomura, M. Watanabe, J. Yamada, S. Nakatsuji  
*Physical Review B* Vol.**66**, 024425 (2002)
- [10] N. Matsunaga, K. Hino, T. Ohta, K. Yamashita, K. Nomura, T. Sasaki, A. Ayari, P. Monceau, M. Watanabe, J. Yamada and S. Nakatsuji  
*J. Phys. IV France* 131, 269-272 (2005)