

# Pressure-Temperature Phase Diagram of $(\text{TMTSF})_2\text{BF}_4$

Y. J. Jo \*

<sup>a</sup> Department of Physics, Kyungpook National University, Daegu, Korea

(Received 25 June 2012; revised 5 August 2012; accepted 8 August 2012)

## $(\text{TMTSF})_2\text{BF}_4$ 의 압력-온도 상태도 연구

조연정\*

### Abstract

$(\text{TMTSF})_2\text{BF}_4$  containing non-centrosymmetric anions is well known to exhibit a metal insulator transition around 37 K by ordering of the anions with a  $q_2=(1/2, 1/2, 1/2)$  wave vector. We established pressure-temperature phase diagram of the  $(\text{TMTSF})_2\text{BF}_4$  compound and showed that it can belong to the general phase diagram of the  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  family. Application of hydrostatic pressure decreases the anion ordering transition temperature and the superconducting state is finally stabilized below 3.77 K under 7.7 kbar. Magnetoresistance measurement on the  $(\text{TMTSF})_2\text{BF}_4$  under 7.8 kbar is performed but neither the field-induced spin-density-wave state nor the rapid oscillation is observed up to 9 T.

*Keywords* : TMTSF, organic superconductor, pressure, phase diagram, anion ordering

### I. Introduction

$(\text{TMTSF})_2\text{X}$ 는 일종의 전하 이동 착물로서 두 개의 tetramethyltetraselenafulvalene (TMTSF) 분자로부터 하나의 전자가 음이온 X로 이동하며 비등방적인 성질을 갖는 준 일차원 계를 형성한다. TMTSF는 평면 형태의 유기분자이며, X<sup>-</sup>는 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등 일가 음전하를 받는 무기이온이다. 초전도 현상을 보이는 최초의 유기화합물은  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ 로 1979년 D. Jerome에 의해 12 kbar 압력 하에서 초전도성이

발견되었다 [1].

일반적으로 압력을 가하면 분자간의 전자 궤도가 더 많이 겹쳐지고 전자가 이동할 수 있는 에너지인 넘김 적분 (transfer integral)이 증가하고 차원이 높아진다. PF<sub>6</sub><sup>-</sup>와 같은 팔각형 (octahedral) 대칭성이 있는 음이온 (X=AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, TaF<sub>6</sub><sup>-</sup>)의 경우 초전도 전이가 일어나는 임계 압력은 다르지만 압력 하에서 스핀밀도파 (Spin Density Wave)가 억제되고 초전도 상이 안정된다. 한편, 중심대칭성이 없는 정사면체 구조인 음이온의 경우 (X<sup>-</sup>=ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), 상온에서 무질서하게 배열되어 있던 음이온들이 낮은 온도에서는 정렬을 이루어 일종의 초격자가 형성된다. 각 음이온들의 바닥상태는 정렬된 음이온의 파수 벡터에 따라 달라진다. 그

\*Corresponding author. Fax : +82 53 952 1739  
e-mail : jophy@knu.ac.kr

중  $(TMTSF)_2ClO_4$ 는 상압에서도 초전도 현상이 일어나며 냉각 속도에 따라 초전도 전이온도가 변화한다. 하지만 50 K/min 이상 빠르게 냉각하는 경우, 약 5 K에서 부도체로의 전이가 일어나고 초전도 현상은 보이지 않는다 [2, 3].

준 일차원 화합물의 또 다른 특징은, 전도 평면에 수직으로 ( $c^*$ 축 방향) 자기장을 가해주면 자기저항이 현저히 증가하는 것이다. 그리고, 일정한 임계 문턱(threshold) 자기장 이상에서는 비자성 금속 상태로부터 반금속이며 일종의 반강자성 상태인 자기유도스핀밀도파(Field Induced Spin Density Wave) 상태로의 전이가 일어난다. 문턱 자기장 이상에서는 저항, 홀효과, 자화, 비열 등에 커다란 변화가 생긴다 [4, 5]. 자기유도스핀밀도파의 이론적인 모델인 표준 모델(standard model) [6]에서는 압력의 효과를 페르미 면이 완전 네스팅(nesting)에서 벗어나서 스핀밀도파 상이 깨어지는 삼차원으로의 변화로 이해한다. 반면 자기장은 압력의 효과와는 반대로 계를 좀 더 일차원적으로 만들고 페르미 면의 네스팅을 강화시켜서 스핀밀도파 상을 복원시킨다. 그러므로 자기유도스핀밀도파의 주된 원인은 낮은 압력에서의 스핀밀도파와 유사하게 페르미면 네스팅의 강화에 있다고 설명한다. 하지만  $(TMTSF)_2ClO_4$ 의 경우 27 T에서 다시 금속 상태로 변화하는 현상이나 [7]  $(TMTSF)_2NO_3$ 의 경우 자기유도스핀밀도파 현상이 나타나지 않는 원인에 대해 설명하지 못한다 [8].

한편 Yakovenko가 제시한 이론에서는 표준 모델과는 달리 초전도 쌍의 상호작용을 강조한다 [9]. 자기장을 가하면 초전도성의 원인인 전자와 전자의 인력 상호작용이 다시 정규화(renormalized) 되어서 척력 상호작용을 하는 전자와 홀 쌍을 생성하여 안정된 밀도파인 자기유도스핀밀도파 현상이 나타난다. 즉 이 모델에서는 자기장이 없을 때 초전도 현상이 일어나지 않는 물질인 경우 자기유도스핀밀도파 상태도 나타나지 않는다고 예상한다.

본 논문에서는  $(TMTSF)_2BF_4$ 의 온도, 압력, 자기장에 따른 바닥상태의 변화를 알아보고자 한다. 중심 대칭성이 없는  $BF_4^-$  음이온의 화합물인  $(TMTSF)_2BF_4$ 는 상압에서 37 K 근처에서  $q_2=(1/2, 1/2, 1/2)$  파수벡터로 음이온들이 정렬하

고 금속 상태에서 부도체 상태로의 전이가 일어난다고 보고되었다 [10, 11]. 그러나 압력에 대한 성질변화 또는 초전도 전이에 대한 연구는 아직 보고되어 있지 않다. 본 연구에서는 압력 용기를 사용하여 온도에 대한 전기저항을 측정하여 압력에 따른 음이온 정렬 전이온도의 변화를 살펴보았다. 또한 7.7 kbar의 압력, 3.77 K 이하의 온도에서 초전도 바닥상태가 존재함을 알 수 있었다. 이로써 12.6 kbar 정도까지의 압력 영역에서  $(TMTSF)_2BF_4$ 의 상전이도를 제작하였고,  $(TMTSF)_2X$ 의 일반적인 압력과 온도의 상전이도에 포함시킬 수 있음을 확인하였다.

## II. Method

$(TMTSF)_2BF_4$  시료는 전해결정화(electrocrystallization) 방법을 사용하여 고품질 단결정으로 성장시켰다. 시료의 전기 저항을 측정하기 위해 사단자법을 사용하여 전기전도도가 가장 작은  $c^*$ 축 방향의 저항을 측정하였다. 저항 값은 20  $\mu A$ 의 일정한 교류 전류를 흘려주고 잠금 증폭기(lock-in amplifier)를 사용하여 전압을 측정하여 구하였다. 낮은 압력에서는 시료의 음이온 정렬 전이온도가 상대적으로 높기 때문에 8 K까지 냉각이 가능한 폐쇄회로 냉각장치를 사용하였고 초전도 전이온도는 최저 도달 온도가 0.3 K인  $^3He$  냉각장치와 30 mK인  $^3He/^4He$  희석(dilution) 냉각장치를 사용하였다. 직접 제작한 Be-Cu 죄는(clamped) 압력 용기를 이용해서 시료에 압력을 가했다 [12]. 이 압력 용기는 최대 17 kbar까지 압력을 가할 수 있으며 압력 매질로는 Daphne 7373-oil과 kerosene을 1:1 비율로 섞어 사용하였다. 또한 압력 용기 내부의 압력은 manganin 선의 저항과 주석(Sn)의 초전도 전이온도를 측정하여 알 수 있었다. 또한 용기 내부의 압력 전달 매질과 용기 자체의 열적 팽창계수가 다르기 때문에 냉각 시에 1.5 kbar 정도의 압력이 감소하는 현상도 고려하였다 [13]. 본 실험에서는 음이온 정렬 전이온도와 초전도 전이온도에서의 실제 압력을 보정하여  $(TMTSF)_2BF_4$ 의 온도와 압력에 대한 상전이도를 연구하였다.

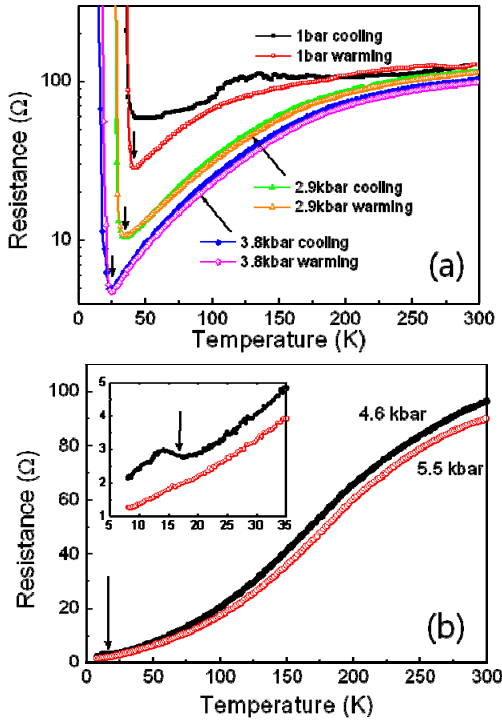


Fig. 1. [Color online] Temperature dependence of resistance along the  $c$ -axis at pressures from ambient pressure to 5.5 kbar. The arrows represent the anion ordering transition temperature,  $T_{AO}$ . (a) Low-pressure data. (b) Intermediate pressure data. Low temperature region is enlarged in the inset.

### III. Results

Fig. 1은 다양한 압력에서 온도에 따른 저항을 측정한 그래프이다. 그래프에 표시된 압력은 상온에서 manganin의 저항으로 계산된 압력이다. 상압의 경우 높은 온도에서 금속 성질을 보이다가 36.2 K 근처에서 갑자기 저항이 커지면서 부도체 상태로 전이하는 것을 볼 수 있다. 이 상전이에 대해서는 X-ray 산란 [14], 교류 열량 측정법을 이용한 음이온 정렬 전이 연구 [10] 그리고 적외선 반사율 측정법에 의한 광학적 성질 연구 [11] 등을 통해서 상압의  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$  경우와 마찬가지로 음이온 정렬이 일어남이 알려져 있다. 접촉저항이나 시료의 상태가 아무리 좋다 해도 압력을 가하지 않고 냉각할 경우, 시료에 미세균열이 생기고 저

항 값이 불안정하여 매끈한 저항 곡선을 얻기 어려웠다. 이는  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ 에서 일반적으로 관측되는 현상이다. 하지만 음이온 정렬은 1차 전이이며 전이가 급격히 일어나므로 저항 곡선의 기울기가 증가하기 시작하는 지점을 전이온도로 지정하였다. 시료에 압력을 가하면, 격자간의 간격이 줄어들게 되므로 전자가 이동할 수 있는 확률이 커져서 전도도가 증가한다. Fig. 1(a)에서 보듯이 3.8 kbar까지의 낮은 압력 영역에서는 화살표 지점 온도 ( $T_{AO}$ )에서 음이온 정렬이 일어난다. 2.9 kbar 압력에서의  $T_{AO}$ 은 29.2 K이고, 3.8 kbar에서의  $T_{AO}$ 은 22.5 K으로 압력이 높을수록  $T_{AO}$ 는 연속적으로 감소한다. 즉 압력에 의해 음이온 정렬은 억제됨을 알 수 있다. Fig. 1(b)는 4.6 kbar와 5.5 kbar 압력에서의 저항 곡선이고, 내부 그림은 낮은 온도 영역을 확대한 것이다. 4.6 kbar 압력에서는 부도체로의 전이가 일어나지 않고 17.5 K 근처에서 저항이 증가하다가 다시 감소하여 낮은 온도에서도 급속 성질이 나타난다. 5.5 kbar 압력에서는 8 K까지 냉각하였을 때 저항이 증가하는 현상은 나타나지 않고 금속 상태를 유지한다.  $T_{AO}$ 의 감소 추이로 미루어 보아 5.5 kbar에서는 음이온 정렬이 일어나지 않거나 일어나도 8 K보다 훨씬 낮은 온도에서 일어날 것으로 보인다. 그리고 4.6 kbar의 결과로 미루어 볼 때 그 효과는 매우 작아서 관측하기 어려울 것으로 예상된다.

6.9 kbar 압력에서는 0.90 K 온도에서 초전도 전이가 일어나기 시작한다. Fig. 2(a)는 6.9 kbar 이상 압력 영역에서의 초전도 전이현상을 나타낸다. 초전도 전이온도는 높은 온도의 저항 곡선을 연장한 선과 전이가 일어나는 구간의 저항 곡선을 연장한 선이 만나는 지점의 온도로 결정하였다. 처음 초전도 현상이 보이기 시작하는 압력에서는, 음이온 정렬과 경쟁하는 불안정한 상태이므로 전이온도가 매우 낮은 것으로 볼 수 있다. 압력이 증가할수록 초전도 상태가 안정되어 전이온도는 높아지고 7.7 kbar 압력에서는 가장 높은 전이온도(3.77 K)를 갖는 초전도 상태가 된다. 하지만 더 큰 압력을 가하면 분자간의 결합이 강해지면서 격자간의 상호작용이 활발해지기 때문에 초전도 전이온도는 다시 감소하게 되며 전이온도의 변화율  $dT_c/dP$ 는 대략  $-1.15$  K/kbar이다. 다른 유기 초전도체

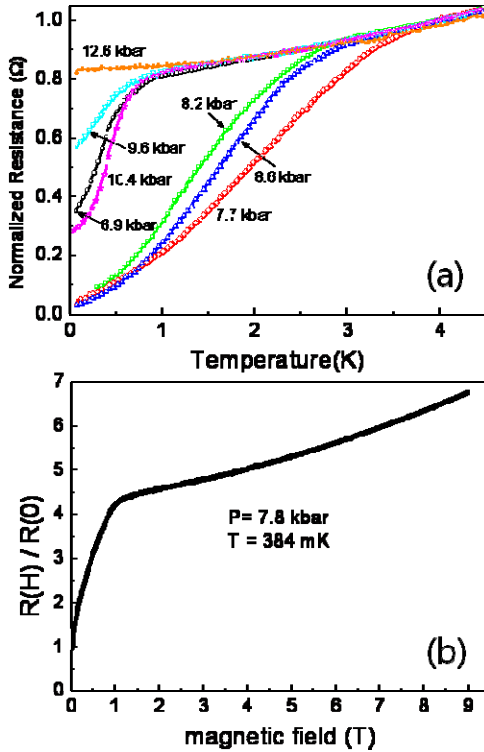


Fig. 2. [Color online] (a) Superconducting transition of  $(\text{TMTSF})_2\text{BF}_4$  at various pressures. Each resistance curve is normalized by the resistance at 4.0 K. (b) The interlayer magnetoresistance of  $(\text{TMTSF})_2\text{BF}_4$  under 7.8 kbar at 384 mK, which is normalized by the value at 0 T.

와는 달리  $(\text{TMTSF})_2\text{BF}_4$ 의 초전도 전이는 급격하게 변하지 않고 넓은 온도 영역에 퍼져있다. 특히 초전도 전이온도가 높을수록 전이는 넓게 퍼지는 반면 잔류저항은 작아진다.  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  나  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ 의 경우는 초전도 전이가 일어나는 압력 영역에서도 높은 온도에서 각각  $q_1=(0,1/2,0)$  과  $q_3=(0,1/2,1/2)$  과 수벡터로의 음이온 정렬이 일어난다 [2, 15]. 하지만,  $(\text{TMTSF})_2\text{BF}_4$ 의 경우 높은 온도에서 음이온 정렬이 일어나지 않고 무질서한 상태에서 냉각되었으므로 음이온의 무질서가 전도전자를 산란시키는 것으로 보인다. 또한  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  계열의 시료는 깨지기 쉬우므로 미세한 균열이 생길 수 있고, 시료에 정수압적이 아닌 압력이 가해지는 현상도 불순물의 원인이 될 수 있다.

Fig. 2(b)는 380 mK 온도, 7.8 kbar 압력에서  $(\text{TMTSF})_2\text{BF}_4$ 의 자기저항을 측정한 것이다. 자기장은 0 T에서 9 T까지 0.1 T/min의 비율로 일정하게 증가시켰다. 1.1 T 이하에서는 자기장에 의해 초전도 상태가 서서히 깨지고, 1.1 T 이상에서는 자기저항이 갑자기 증가하는 현상은 보이지 않고  $(\text{TMTSF})_2\text{NO}_3$ 과 마찬가지로 자기저항은 연속적으로 증가한다 [8]. Yakovenko 이론에 의하면 자기장이 0 T일 때 초전도 현상이 나타나는 전도체는 자기장을 가하면 자기유도스핀밀도와 상태가 나타난다고 한다 [9]. 또한 전자의 평균 충돌시간  $\tau$ 는 자기유도스핀밀도와 상을 안정화하는데 기여하고,  $\tau$ 가 작을수록 자기유도스핀밀도와 상이 나타나기 시작하는 자기장 값도 커진다고 한다 [11]. 이를 바탕으로 초전도 현상이 나타나는  $(\text{TMTSF})_2\text{BF}_4$ 의 경우 자기장을 가하면 자기유도스핀밀도와 상태가 나타날 것으로 예상된다. 다만 음이온이 무질서하게 배열되어 있으므로 다른  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  화합물보다 전자의  $\tau$ 가 짧기 때문에 자기유도스핀밀도와 상태를 관찰하기 위해서는 더 큰 자기장이 필요하다고 판단된다.

지금까지의 결과를 종합하여 Fig. 3과 같이  $(\text{TMTSF})_2\text{BF}_4$ 의 압력과 온도의 상전이도를 구성하였다. 내부 그림은 초전도 전이가 나타나는 압력 구간을 확대한 것이다. 표시된 압력은 냉각 시 압력이 감소하는 현상을 고려한 실제 압력 값이다. 음이온 정렬이나 초전도 전이가 일어나는 온도는 저항 곡선을 통해 앞서 설명한 방법으로 여러 번 시도한 후의 평균값으로 결정하였다. 결론적으로  $(\text{TMTSF})_2\text{BF}_4$ 도 일반적인  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  상전이도를 통해 이해할 수 있음을 의미한다.  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ 의 경우 최대 초전도전이온도는  $T_c=1.06 \text{ K}$ 이고  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ 의 경우 8 kbar에서  $T_c=1.2 \text{ K}$ 으로 대부분의  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  화합물은 1 K 근처에서 초전도 전이온도를 갖지만,  $(\text{TMTSF})_2\text{BF}_4$ 의 경우 6.6 kbar(상온에서는 7.7 kbar)에서  $T_c=3.77 \text{ K}$ 으로 상대적으로 높게 측정된다. 3 kbar(상온에서는 5.5 kbar)에서 5 kbar(상온에서는 6.9 kbar) 사이의 압력에서는 음이온 정렬이나 초전도 전이 현상을 관측할 수 없다.  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ 의 경우는 기체 헬륨으로 압력을 조절하여  $q_2$  음이온 정렬이 일어나는 영역을 피하는 방법으로 낮은 압

력 영역에서 스핀밀도파의 상태의 존재를 확인한 바 있다 [14].  $(\text{TMTSF})_2\text{BF}_4$ 도 같은 음이온 구조이므로 스핀밀도파 상태가 음이온 정렬에 의하여 가려져 있음을 예상할 수 있으나 음이온 정렬 전이온도가 너무 낮아서 기체 헬륨으로 압력을 조절할 수 없으므로 현재 가능한 실험적 방법으로는 확인 할 수 없다.

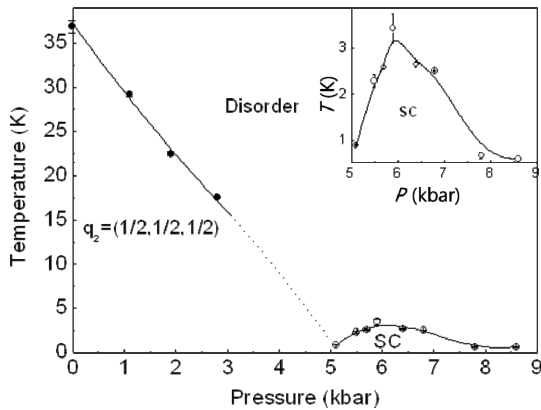


Fig. 3. Pressure-temperature phase diagram of  $(\text{TMTSF})_2\text{BF}_4$ . The solid symbols represent the  $q_2=(1/2, 1/2, 1/2)$  anion ordering and the open ones the superconducting transition. Inset shows the enlarged superconducting phase.

#### IV. Conclusion

본 논문에서는  $(\text{TMTSF})_2\text{BF}_4$ 의 전기저항을 측정하여 온도와 압력에 따른 상전이를 확립하였다. 상압에서 36.7 K 이하에서 일어나는  $q_2$  음이온 정렬로 인해 전기저항이 갑자기 증가하며 그 이하에서는 부도체의 성질을 보였다. 압력이 증가함에 따라 음이온 정렬 전이온도가 -6.2 K/kbar의 비율로 낮아졌으며 6.9 kbar 이상에서는 초전도 전이가 관측되었다. 초전도 전이는 7.7 kbar의 압력과 3.77 K 온도에서 가장 안정된 형태를 보이며 압력이 증가할수록 초전도 전이온도는 -1.15 K/kbar의 비율로 낮아진다. 초전도 전이가 일어나는 온도 영역이 넓게 퍼져있는 것으로 관측되었는데, 이는 무질서한 음이온들이 비자성 불순물로 작용하는 것으로

이해된다.  $q_2$  음이온 정렬에 의해서 스핀밀도파 상이 가려져 있지만,  $(\text{TMTSF})_2\text{BF}_4$ 는  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  계열의 일반적인 상전이도에 포함되고 같은 물리적 현상으로 이해될 수 있음을 확인하였다. 380 mK 온도와 7.8 kbar 압력 하에서  $c^*$ 축으로 자기장을 가하면서 자기저항을 측정했을 때, 9 T까지는 자기유도스핀밀도파 상태가 나타나지 않았고, 빠른 자기진동 현상도 보이지 않았다.  $(\text{TMTSF})_2\text{BF}_4$ 의 음이온인  $\text{BF}_4$ 는 대부분의  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  화합물에서의 음이온보다 무질서한 상태로 남아 있어서, 전도 전자의 평균 충돌 시간이 단축되며 자기유도스핀밀도파가 나타나기 시작하는 자기장이 9 T 보다 높을 것으로 예상된다.

#### Acknowledgments

This work was supported by the National Research Foundation through Basic research program (2012-0004455).

#### References

- [1] D. Jerome *et al.*, "Superconductivity in a synthetic organic conductor  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ", J. Phys. Lett., 41, L95 (1980).
- [2] J. P. Pouget *et al.*, "X-ray evidence of a structural phase transition in  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , pristine and slightly doped", Phys. Rev. B, 27, 5203 (1983).
- [3] Klaus Bechgaard *et al.*, "Zero-Pressure Organic Superconductor:  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ", Phys. Rev. Lett., 46, 852 (1981).
- [4] N. A. Fortune *et al.*, "Specific-heat study of the anomalous quantum limit of  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ", Phys. Rev. Lett., 64, 2054 (1990).
- [5] M. J. Naughton *et al.*, "Magnetization Study of the Field-Induced Transitions in Tetramethyltetraselenafulvalenium Perchlorate,  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ", Phys. Rev. Lett., 55, 969 (1985).
- [6] Kunihiko Yamaji *et al.*, "Theory of Field-induced spin-density-wave in Bechgaard salts", Synthetic Metals, 13, 29 (1986).

- [7] M. J. Naughton *et al.*, “Reentrant Field-Induced Spin-Density-Wave Transitions”, *Phys. Rev. Lett.*, 61, 621 (1988).
- [8] W. Kang *et al.*, “Superconductivity and magnetic-field-induced spin-density waves”, *Phys. Rev. Lett.*, 65, 2812 (1990).
- [9] V. M. Yakovenko, “A theory of magnetic-field-induced phase transitions in quasi-one-dimensional conductors”, *Sov. Phys. JETP* 66, 355 (1987).
- [10] M. Chung *et al.*, “Thermodynamics of the anion ordering transitions in  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$  and  $(\text{TMTSF})_2\text{BF}_4$ ”, *Phys. Rev. B*, 48, 9256 (1993).
- [11] C. C. Homes *et al.*, “Infrared optical properties of  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$  and  $(\text{TMTSF})_2\text{BF}_4$  (where TMTSF is tetramethyltetraselenafulvalene) compared with several model calculations”, *Phys. Rev. B*, 42, 9522 (1990).
- [12] Be-Cu clamped pressure cell is developed under the leadership of W. Kang at Ewha University.
- [13] M. I. Eremets *et al.*, “High Pressure Experimental Methods”, Oxford University Press, 1996
- [14] R. Moret *et al.*, “X-Ray Scattering Evidence for Anion Ordering and Structural Distortions in the Low-Temperature Phase of Di (Tetramethyltetraselenafulvalenium) Perrhenate  $[(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4]$ ”, *Phys. Rev. Lett.* 49, 1008 (1982).
- [15] S. Tomic and D. Jerome “A hidden low-temperature phase in the organic conductor  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ ”, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1, 4451 (1989).