

(TMTSF)₂PF₆の¹³C-NMR(永田、井原)

(TMTSF)₂PF₆は、世界で最初に発見された有機超伝導体であり、現在まで30年以上にわたり詳細に研究されている物質である。過去の研究でこの物質は低温で非整合SDW状態に転移するが、それよりさらに低温側でサブフェーズ状態に変化することが、NMRの緩和時間、非線形電気伝導度、熱容量の測定で指摘されていた。しかし、この状態が何であるかに関しては、決着がついていなかった。過去に三沢らにより、そこで¹³C-NMRの測定を行いサブフェーズで非整合SDW状態に特徴的な連続スペクトルに微細構造が現れることを見出した。しかし、2K以下での低温の測定ができなかったため曖昧性が残っていた。永田は、Heポンピングシステムを作製し3K以下で安定して測定できるシステムを構築し、再度、この物質の測定を試みた。その結果、部分的な、整合SDW領域の発生が、確認され、また、バンド構造から推定されるネスティングベクトルとの関連性も議論することができた。この結果は、Phys.Rev.Lett.に既に受理されており、近日、掲載される予定である。

κ-(BEDT-TTF)₂Xのスローダイナミクスの¹³C-NMR(松本)

この物質は、30K以上では、電気伝導やNMRに異常な振る舞いが観測されているが、昨年度までに我々は、kHz程度の低周波揺らぎを観測するT₂を用いてこの領域の電子状態を調べた。その結果、格子振動だけでなく、分子内振動であるエチレン基の運動が、電子系の散乱メカニズムになっていることが明らかになり、電気伝導が、この温度付近から急激に高くなるという異常が原因であることを突き止めた。さらに、この半導体的挙動は、放射線照射で抑制され金属挙動に変化する。欠陥の導入が、金属性を強めるという奇妙な現象に関しても、放射線照射でT₂による線幅増大のサイト依存性の減少を見出し、エチレン基の運動と電子系のカップリングを弱めることを明らかにした。このエチレン基の伝導性の影響は、κ-(BEDT-TTF)₂X塩の電子状態の理解に重要な情報を与えるものである。この結果は、今年度、JPSJに公表された。さらにMott絶縁体と言われているκ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl塩に関しても、高温側は、NMRの測定データは超伝導塩とほぼ同様に振る舞う。この高温側の電子状態は、κ型塩の相図上重要な問題であるが、κ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl塩に関しても高温領域のT₂異常が観測され、κ型塩の高温領域は、エチレン基の運動による電子散乱を存在する不良金属として理解できることが分かった。これは、κ型塩の電子状態を理解するうえで重要なデータであり、春の物理学会で報告を行った。

α-(BEDT-TTF)₂MHg(SCN)₄の¹³C-NMR(野田、井原)

α-(BEDT-TTF)₂MHg(SCN)₄(M=Rb,K)は、一次元的なFermi面を持つ有機伝導体で、低温で伝導性、磁性に異常を示すが、一次元的なFermi面の存在より、この異常が、密度波の発生による相転移であると理解されている。昨年度、DWと対称性の破れが、関連していることを示す初めての実験データを観測したが、この結果をPhys.Rev.Bに公表することができた。この系は、密度波相の近傍に超伝導相(M=NH₄)が存在する。超伝導と密度波の関連性から、密度波を示す塩で観測された、対称性の破れが超伝導塩でも存在するかどうかに興味を持たれる。超伝導塩でも同様の観測を行い、M=Rb塩と同様の対称性の破れを伴う異常を観測した。また、磁気緩和率についても精密な測定を行い磁気揺らぎが大きくないことが観測された。これは、κ型塩と異なり超伝導のメカニズムに密度波や、対称

性の破れが関与していることを示唆するものである。この結果に関する投稿論文を準備中である。

(TMTTF)₂SbF₆の磁気秩序状態の¹³C-NMR(廣瀬、居初、低次元電子物性研究室との共同研究)

擬一次元伝導体(TMTCF)₂Xは、Jeromeの提唱した統一相図をもとに研究されている。またその相図の理解においてオフサイトクーロン反発が重要であることが示唆され、活発に研究されている。昨年度、その物質群の中で(TMTTF)₂Br塩の磁気秩序相での磁気構造を明らかにしたが、TMTCF塩の統一相図には、この相の低圧側(TMTTF)₂SbF₆においてもう一つの磁気秩序相が報告されている。そこで、低次元電子物性研究室との共同研究で、(TMTTF)₂SbF₆の磁気構造を¹³C-NMRに明らかにした。また、磁気層の真上にある電荷秩序状態での電荷分離をケミカルシフトから導出し、過去の研究での核磁気緩和率からの導出法に問題があることを明らかにした。この結果は、低次元電子物性研究室によりPhys.Rev.Bに投稿され、既に受理されている。

フェナントレンの超伝導(居初)

多環芳香族炭化水素のピセンにアルカリ金属をドーピングすることで超伝導が発現することが岡山大学のグループにより報告され、その後多くの多環芳香族炭化水素のアルカリドーピングで超伝導が発現することが明らかになった。しかし、NMRなど微視的なプローブによる研究は皆無の状態である。そこで新しい試みとして多環芳香族炭化水素の1つであるフェナントレンの超伝導に関してNMRを行うための物質作製を試みている。

BEDT-TTF塩の電荷秩序と異常な超伝導¹³C-NMR(関、井原)

β²-(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃]-C₆H₅NO₂は100Kで電荷異常を示し、その後7.5Kで超伝導転移を起こすため、電荷秩序近傍で引き起こされる超伝導体として興味深い。また、超伝導状態では30Tを超える非常に高い上部臨界磁場が報告されており、パウリ限界磁場を優に超える磁場ではFFLO状態など異常な超伝導状態が実現している可能性もあるため、超伝導の性質自体にも興味を持たれる。低温物理学研究室では昨年度よりこの物質の¹³C-NMR測定を行っており、低磁場の超伝導相の性質を明らかにしてきた。この性質は小さな単結晶試料しか得ることができないため、NMR信号強度に問題があったが、サブミリメートルサイズのコイルを準備することで精度よくNMRスペクトルを観測することに成功した。これにより、超伝導転移温度以下ではナイトシフトが減少しており超伝導対はスピン1重項状態をとっていることが明らかになった。また、超伝導転移の直前に新たな電荷異常の存在を発見し、超伝導の発現がこの低温の電荷異常と深く関わっている可能性を指摘した。これらの結果は現在JPSJに投稿中である。

NMR分光法を用いた超伝導近接効果の観測(齋藤、井原)

超伝導近接効果は超伝導-金属接合近傍のメソスコピックな領域で実現する現象であるため、非常に興味深い現象であるにもかかわらず、その観測手段には大きな制約があった。NMR測定は、その分光学的特徴を用いることにより接合面近傍の電子状態を選択的に観測できる可能性があるが、実際にNMR測定による超伝導近接効果の観測は従来型超伝導と通

常金属の多層膜における数例のみで非従来型超伝導に対する研究は行われてこなかった。そこで、低温物理学研究室では κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂に通常金属のアルミニウムを蒸着することで接合を形成し、Al-NMR測定により常伝導体中に染み出した超伝導対の状態密度を観測することを試みた。その結果、Alサイトで測定した核スピン-格子緩和率に κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂の超伝導転移と関連した異常を発見し、超伝導近接効果が起きている可能性を指摘した。現在さらに接合界面を制御した試料を準備中である。

κ -(BEDT-TTF)₂X塩の超伝導揺らぎの研究

反強磁性磁気秩序近傍で実現する κ -(BEDT-TTF)₂Xの超伝導は銅酸化物高温超伝導体や重い電子系超伝導体との比較から興味深く、盛んに研究されてきた。特に、反強磁性と超伝導が接する相境界近傍では強い電子相関による異常電子状態が実現している可能性があり興味を持たれている。近年、 κ -(BEDT-TTF)₂X塩の中で最も反強磁性秩序に近い超伝導体とされる κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Brにおいて超伝導転移温度以上で擬ギャップ状態、及び超伝導揺らぎが観測され注目を集めた。また、この塩はBEDT-TTF分子のエチレン基を重水素置換することでさらに反強磁性秩序に近づくため、本研究室では重水素置換による常伝導状態の電子状態の変化を系統的に測定した。その結果、最も重水素置換量が多い試料においても超伝導転移温度より十分高温では他の置換量の試料と比べて状態密度の減少は観測されなかった。これにより30K以下から見られていた核スピン-格子緩和率の擬ギャップ的振る舞いは、高温でみられていた強い磁気揺らぎが低温で遍歴性が強まることにより抑制されていく過程で観測される温度挙動であることが明らかとなった。一方で重水素置換を行っていない試料では30K以下でフェルミ液体状態をとった後、超伝導転移を起こす直前に既に状態密度の減少が始まっていることを見出した。また、この状態密度の減少が印加磁場により抑制されることから超伝導転移と関連していることも明らかにし、NMR測定によっても超伝導揺らぎを検出することができることを示した。これらの結果は日本物理学会で発表した。現在は反強磁性から遠いところに位置する κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂塩における同様の測定から超伝導揺らぎの発現と反強磁性秩序の関係を研究中である。

擬一次元有機導体 (TMTTF)₂X の電子状態 (松永グループ)

擬一次元有機導体 (TMTTF)₂X (X= PF₆, AsF₆, SbF₆, TaF₆) は、常圧下では 100~200 K 付近で電荷局在となり、低温で電荷秩序 (CO) 相になることが知られている。アニオンの大きさの小さい PF₆, AsF₆ 塩ではスピンパイエルス (SP) 相、アニオンの大きい SbF₆, TaF₆ 塩では反強磁性 (AFI) 相が基底状態となることが知られており、アニオンの大きさの違いによる化学圧の違いが基底状態の違う原因であることが指摘されている。(TMTTF)₂X は加圧することによりAFI相、SP相、AFII相、不整合スピン密度波 (SDW) 相、超伝導相と基底状態が移り変わり、CO 相と基底状態の関係、不整合 SDW 相内での多相構造、磁場誘起 SDW 相の有無など多く興味深い現象が指摘されている。不整合 SDW 相内での多相構造の電子状態を解明するために静水圧下の (TMTTF)₂PF₆ の不整合 SDW 相において、非線形電気伝導の測定をおこない、SDWのスライディングのダイナミクスを調べた。その結果、SDW 転移温度 (TSDW) 以下の温度での電流電圧特性において、電場の増加とともに明確なしきい電場 ET を伴った鋭い伝導度の増大が観測され、ピン止めをはずしたSDWのスライディングが確認された。ET は 0.3TSDW 近傍の温度でピーク構造を示し、これより低温では急激に減少した。これに対して微分余剰伝導度は、高温域から 0.3TSDW に向けて減少し、0.3TSDW 以下では急激に上昇した。これらの温度依存の振る舞いから、0.3TSDW でのサブフェーズ転移においてSDW スライディングのダイナミクスが大きく変ることが明らかになった。より高電場で非線形電気伝導を測定したところ、電流の増加に伴い電圧が減少する負性微分抵抗が観測された。TMTSF塩のSDW相では強い電場をかけていくと温度依存のないZenerタイプの電流が発生することが以前から報告されている。このZenerタイプ電流は、試料への圧力が弱くなるに連れてよ

り高電場でしか発生しなくなることも報告されている。(TMTTF)₂PF₆のSDW相はTMTSF塩の低圧側に相当すると考えられZenerタイプ電流よりも先に負性微分抵抗が現れたと理解される。今後、非線形電気伝導における負性微分抵抗の圧力依存性を測定し、その起源を解明する。CO相と基底状態の関係解明するために、TMTTF分子中央の二重結合している炭素の片側を¹³Cで置換した(TMTTF)₂SbF₆を用いてNMR吸収スペクトルの温度依存性を測定した。その結果、室温ではすべての塩においてTMTTF分子内の2つの非等価な¹³Cサイトを反映した2本のピークが見られ、CO相では電荷の不均衡によりそれぞれのピークが2本に分裂した。CO相においてNMRシフトをナイトシフトと化学シフトに分離し、化学シフトより電荷不均衡の割合 $\Delta\rho$ を見積もったところ0.25となった。以前報告した(TMTTF)₂AsF₆では $\Delta\rho=0.17$ (TMTTF)₂TaF₆では $\Delta\rho=0.30$ と見積もられており、CO転移温度が高いほどCO相の電荷不均衡の割合が大きくなることがわかった。また、AFI相へ転移によりNMR吸収スペクトルは8本のピーク構造となり、AFI相において磁気モーメント大きさの異なる2つのTMTTF分子が存在しCOが共存していることがわかった。このことにより、TMTCF塩の一般相図にあるAFI相とAFII相の違いが明らかとなった。

磁場誘起スピン密度波相におけるアニオン秩序化による超格子構造の役割 (松永グループ)

擬一次元有機導体(TMTSF)₂Xはアニオンが正八面体構造をもつ対称アニオンの場合、約12 Kで金属相からSDW相へ転移し、加圧すると超伝導相が基底状態となる。この超伝導相にc*軸方向に磁場を加えるとホール抵抗が量子化 $p_{xy} = h/(2Ne^2)$ ($N = \dots, 3, 2, 1, 0$)された磁場誘起SDW(FISDW)相が現れる。アニオンが非対称アニオンの場合、アニオンは結晶中では二つの安定な配向をもち、anion ordering温度(TAO)で配向秩序転移をおこす。非対称アニオンX=ClO₄の場合、ClO₄⁻アニオンは波数(0, 1/2, 0)の周期でTAO=24 Kにおいて秩序化する。TAO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($N = \dots, 5, 3, 1, 0$)を伴うFISDW相に逐次相転移をする。Nが偶数の相が抑制されるのはこれまでアニオンの秩序化が原因であると考えられてきた。アニオン秩序化とFISDW相の関係をさらに調べるために圧力下における(TMTSF)₂ReO₄の抵抗およびHall抵抗の測定を行った。非対称アニオンX=ReO₄の場合、ReO₄⁻アニオンは常圧では180 K付近で波数(1/2, 1/2, 1/2)の周期で秩序化し絶縁化するが、0.8 GPa以上の圧力下においては160 K付近で波数(0, 1/2, 1/2)の周期でアニオンが秩序化し低温まで金属状態を保つ。この状態においてc*軸方向に磁場をかけるとFISDW相に逐次相転移する。ホール抵抗から求めた量子数は $N = \dots, -8, -6, -4, -2, 2, 1, 0$ と変化し、ClO₄とは異なり負の偶数の量子数を持つ磁場誘起SDW相が多く現れることがわかった。ReO₄における負の偶数相の出現は比較的弱圧におけるPF₆のFISDW相と似ており、ClO₄における偶数相の抑制がアニオンの秩序化に起因するものではないことがわかった。ClO₄は常圧においてFISDW相が現れるが、PF₆とReO₄においては1 GPa程度の静水圧下でFISDW相が現れることから、加圧によるフェルミ面の形状の変化を反映した最適なネスティングベクトルの変化がClO₄における偶数相の抑制に寄与しているのではないかと考えている。本研究における高磁場の抵抗測定は東北大金研の金研の佐々木孝彦氏との共同利用により進めている。

κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]BrのSTM分光 (松永グループ)

有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂Xの系では、スピン揺らぎに基づく超伝導発現メカニズムが有力であると考えられている。このメカニズムを検証するため、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Brにおいて重水素置換により電子相関を制御した試料を用いて、STMを用いたトンネル分光(STS)測定により超伝導ギャップの対称性を調べている。これまでに、電子相関の比較的弱いと考えられる κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂から徐々に電子相関を

強くした κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Brまでで、d-波超伝導ギャップが確認され、そのノードは a^* および c^* 軸から $\pi/4$ の方向にあることが解っている。これは dx^2-y^2 -波対称性に対応し、スピン揺らぎに基づくメカニズムにおいて電子相関が比較的弱い場合として理解される。このメカニズムにおいては、電子相関が大きい領域で異方的超伝導のノードの方向が dxy -波対称性に変化することが理論的に予想されることから、上の物質に比べてさらに電子相関が強いと考えられる κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Brを部分重水素置換した $d[2,2]$ 、 $d[3,3]$ においてノードの方向を重点的に調べている。既に $d[3,3]$ においても試料側面での角度分解STS測定を詳細に行い、ほぼ $a^* \pm c^*$ にノードを持つ dx^2-y^2 -波対称性である結果を得ている。さらに $d[3,3]$ では、同一試料での2側面での測定に成功し、これらの角度依存のデータの詳細な解析から、 dx^2-y^2 -波対称性ではあるものの、ノードの方向が c^* 軸方向に少し回転している可能性も示唆された。このことは、電子相関の増加に伴う dxy -波対称性への変化の前駆現象と考えることもできる。一方で、as-grownの側面での測定では、 a^* 軸及び c^* 軸方向でのデータが不足していることから、新たにFIB加工によりこれらの結晶面を出し角度分解STS測定を試みた。この結果、 $d[2,2]$ では dx^2-y^2 -波対称性と dxy -波対称性が混在していると解釈できる結果を得た。このことは、 $d[2,2]$ において、上の2つの対称性を持つドメインが共存する可能性を示唆しており、電子相関の増加による dxy -波対称性への変化の途中過程が実現しているとみなすことができる。今後、この振る舞いをさらに電子相関の強い $d[3,3]$ を含めて明らかにしていく予定である。さらにこれらの物質よりもさらに電子相関が強いと考えられる $d[4,2]$ や $d[4,3]$ での測定も不可欠であると考え、試料作成を準備している。

有機超伝導体 λ -(BETS)₂GaCl₄のSTM分光 (松永グループ)

有機超伝導体である λ -(BETS)₂GaCl₄、 κ -(BEDT-TTF)₂Xと同様に2次元フェルミ面を持つが、一方で超伝導相に隣り合う相は非磁性の絶縁体であることから、 κ -(BEDT-TTF)₂Xと異なる超伝導発現のメカニズムが期待される。この物質は結晶が極めて小さく測定が難しいが、角度分解STM分光測定を行い、伝導面及び側面においても超伝導ギャップを得た。この結果、この超伝導も κ -(BEDT-TTF)₂Xと同様にd-波異方性を持つ超伝導体であることが解った。一方、 a^* 軸方向のSTM分光で得られたスペクトルより、この超伝導は a^* 軸と c^* 軸にノードを持つ dxy -波対称性であることが示唆される。しかし、結晶が小さいこととas-grownの結晶面が限られていることから、他の面での測定が行えておらず、この系でもFIB加工を導入し角度分解STM分光測定を継続している。現在までに、FIB加工面で必ずしも再現性のあるデータを得ていないが、この結晶の結晶軸が直交していないことによるFIB加工の難しさがあると考えられる。今後この問題を克服した測定により、超伝導ギャップの対称性を明らかにし、上の κ -(BEDT-TTF)₂Xと異なるメカニズムについて明らかにする予定である。本研究における λ -(BETS)₂GaCl₄の単結晶試料は、日大文理の小林昭子、小林速男教授から提供していただいた。

カイラル超伝導体におけるトポロジカル量子現象 (松永グループ)

Sr₂RuO₄はスピン三重項($S=1$)及びカイラル p 波($L=1$)が実現していると示唆される超伝導体であり、クーパ対の内部自由度によってマヨラナ準粒子、ゼロ磁場での量子ホール効果、半整数量子渦などの新奇量子現象が期待されている。しかし、これまでこれらの実験報告は少ない。私たちはこの原因が試料サイズとクーパ対の内部自由度に起因したドメインサイズの関係にあると考えている。mmサイズの試料ではマルチドメイン構造を形成するために、これらの現象が平均化され観測できていないのではないだろうか。従って、数 μm とされる単ドメインSr₂RuO₄における物性実験はこれらのトポロジカルな量子現象を検証する上で重要である。これまでの研究により単ドメインサイズSr₂RuO₄の超伝導状態において電圧 V が電流 I に対して偶関数となることを発見し、その起源が試料端におけ

るカイラルマヨラナ準粒子励起によることを示した。本年度は、これまで行えていなかったSr₂RuO₄におけるホール抵抗測定を重点的に行った。微細単結晶試料(5μm×3μm×0.4μm)に電子ビームリソグラフィにより6端子電極を取り付け、0.5KにおいてI-V特性や磁気・ホール抵抗を測定した。その結果、これまで観測していた縦方向電圧よりも大きなホール電圧の発生が観測された。電圧変化を面抵抗に換算したところ量子抵抗(h/e^2)に近い値であることを見出した。今後はさらにトポロジカル不変量であるホール抵抗の係数値に注目して実験を継続していく予定である。

擬2次元導体NbSe₂単結晶薄膜の基底状態（松永グループ）

擬2次元導体NbSe₂はT=38Kで電荷密度波転移、T=7.2Kで超伝導転移することが知られている。では層間相互作用のない単層にした場合、その基底状態はどうなるだろうか。例えば、Kosterlitz-Thouless転移による自発的な渦と反渦の発生やそのダイナミクスの観測が期待される。単層～数層試料における電子輸送測定や微視的なSTM測定により新奇な量子状態を探索する。スコッチテープを用いた劈開により10nm（10層程度）の厚さのNbSe₂をSiO₂/Si基板上に取り出すことに成功した。劈開試料はSiO₂膜厚と光学顕微鏡の光源の波長に依存した色彩の変化として系統的に観察できた。この方法により、およそその試料の厚さが推定できる。また走査型電子顕微鏡で観察したところ、基板上的NbSe₂には層毎に分かれているステップ構造や“しわ”による曲率をもった構造が部分的にできていることを見つけた。微細試料(8μm×7μm×0.02μm)の電子輸送測定を行うために電子ビームリソグラフィにより電極作製を行った。室温で導通確認を試みたが、静電気による試料破損のため、測定するには至らなかった。今後、単層NbSe₂における電子輸送測定や曲率を持った局所的な構造付近のSTM/STS測定を行う予定である。