

κ -(BEDT-TTF)₂Xのスローダイナミクス(河本グループ：松本)

κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Clの高温相は、超伝導を示す κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Brや κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂とは異なり、常磁性絶縁体だと考えられてきた。しかし、近年、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂の¹³C-NMRから、伝導電子とエチレン基とのカップリングが明らかとなった。

また、放射線照射で金属的な伝導が現れるが、この欠陥の導入が金属性を強めるという奇妙な現象も、放射線照射がエチレン基の運動に変化をもたらしたと考えられることが可能である。 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Clにおいても、50K以上の半導体的挙動は、放射線照射で抑制され金属的挙動に変化する。そこで、放射線照射試料での¹³C-NMRの測定を行い非照射試料のものと比較した。その結果、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、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Clの高温状態は、他の塩と同様の遍歴電子がエチレン基の運動とカップルした状態だと結論することができた。

さらにスピン液体の候補とされ、また低温で電荷のゆらぎが指摘されている κ -(BEDT-TTF)₂Cu(CN)₃について測定を行い、現在他の塩で観測されるエチレン基のスローダイナミクスが観測されないことを見出した。

フェナントレン超伝導体の作製と評価(河本グループ：居初)

フェナントレンにアルカリ度類金属をドーブした物質A1.5(phenanthrene)が、超伝導を示すことが中国の研究グループから報告された。現在までに岡山大のグループから、多環芳香族炭化水素のピセンにアルカリ金属ドーブをしたA₃(picene)系で多く超伝導体が報告されているが、この物質の特色は、バルクな超伝導特性を示すこと、圧力により、超伝導転移温度が上昇する通常とは逆の圧力依存を示すことである。超伝導の特性を調べるのにNMRは有力な研究手段であるが、測定対象がバルクの超伝導体であることが要求される。この点からフェナントレン超伝導体は、NMR測定に適した試料であり、その試料作成を、昨年度より試みている。最近、この物質の超伝導が、アルカリ度類金属をドーブによるものではなく、何らかの原因で混入したLaによる可能性が指摘された。この超伝導が、LaドーブされたLa1.5(phenanthrene)によるものか、金属Laによるものかを調べるために、La1.5(phenanthrene)を作製し、評価を行った。論文と同様の超伝導転移温度を確認することに成功したが、X線回折の結果からは、同程度の超伝導転移温度を持つ金属Laがバルクに残っていることが確認された。現在、金属Laが残っていないLa1.5(phenanthrene)の作製を試みている。

κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂の角度分解NMR法による超伝導異方性の観測(河本グループ：齋藤)

超伝導体に外部磁場を印加すると、磁場に垂直な面内に超伝導電流が流れる。従来型の超伝導では超伝導電流により励起される準粒子のエネルギーが超伝導ギャップを超えるときに超伝導状態が破壊される。一方で異方的超伝導体では超伝導ギャップの大きさに角度依

存性があるため、超伝導状態中でもギャップの小さい部分からの準粒子励起が観測される。この性質を利用し、超伝導状態中での比熱の磁場印加角度依存性を測定することで超伝導ギャップの角度依存性を明らかにする研究が行われてきた。そこで、我々は異方的超伝導体であると考えられている有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂についてNMR法を用いて準粒子状態密度の磁場印加角度依存性を測定し、超伝導ギャップの異方性に関する情報を得ることを試みた。

NMR測定により得られる核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ は状態密度に比例した物理量であるため、超伝導状態中で $1/T_1$ の角度依存性を詳細に測定することで、超伝導ギャップの異方性が解明できると期待されるが、これまでに $1/T_1$ の角度依存性の詳細な測定は行われてこなかった。その原因の一つに有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂は結晶の対称性が低いため、単位格子内に¹³Cサイトが複数あり、さらにそれぞれのサイトで $1/T_1$ が異なるため、複数サイトからなる複雑なNMRスペクトルからそれぞれのサイトの $1/T_1$ を分離することが不可能であったことが挙げられる。ところが、当研究室で作成した非対称ドナーを用いると観測されるNMRスペクトルを半分にまで絞ることができるため、この問題は大幅に改善できる。また、 $1/T_1$ に関しては超伝導転移温度以上の高温での予備測定の結果から、独立な成分を2つにまで絞り込めることが明らかになった。それぞれの成分について角度依存性を測定した結果、超伝導状態において常伝導状態には見られない付加的な角度依存性を観測した。この結果により、NMR法を用いても超伝導ギャップの異方性を観測できることを示した。しかしながらこれまでのところ $1/T_1$ 測定の測定精度の限界により超伝導ギャップの詳細な対称性を決定することができておらず、今後の課題である。

α -(BEDT-TTF)₂MHg(SCN)₄の電荷付近化状態におけるサイト状態密度測定(河本グループ：野田)

α 型の分子配列を持つBEDT-TTF塩は3つの独立な分子からなる伝導面を持つ。一連の α 型塩の中で最も詳しく研究が行われている α -(BEDT-TTF)₂I₃ではそれぞれのBEDT-TTFサイトの電荷が平均値(0.5e)から外れる電荷秩序が135Kで起こり、低温では絶縁体となる。今回着目した α -(BEDT-TTF)₂MHg(SCN)₄は一価のカチオンMをK、Rb、NH₄と置換していくことで、KとRbでは200Kで弱い電荷秩序を起こした後10K程度で電荷密度波転移を、NH₄では低温の電荷密度は状態が抑制され代わりに超伝導状態が現れる。銅系の塩で超伝導状態と電荷密度は状態が観測されることは興味深い、結晶構造が複雑であることによりその詳細な電子状態についてはまだ解明されていない。電荷秩序近傍に位置するこれらの塩において電子状態を解明するためには、それぞれのBEDT-TTFサイトごとに電荷量を測定する必要がある。これまでの研究によりそれぞれのBEDT-TTFサイトに起因するNMRスペクトルが同定されており、¹³C-NMR測定により電荷状態をサイトごとに測定可能であるため、電荷密度波状態を示すRb塩と超伝導を示すNH₄塩についてサイト状態密度を測定し、超伝導を示す塩に特有な電子状態の観測を試みた。

まず、超伝導塩においても200Kでの弱い電荷秩序が存在するかどうかは明らかにされていなかったが、今回の測定により空間反転対称性で結ばれている2つのBEDT-TTFサイトの間でわずかに電荷量が平均からずれる電荷秩序が超伝導塩でも観測されることを明らかにした。また、核スピン格子緩和率をサイトごとに分離して詳細に測定することにより、低温では3つのBEDT-TTFサイトにおける局所状態密度、超伝導塩では2サイトがほぼ同じ状態密度を持ち、残り1サイトの状態密度だけが低温で非常に小さくなっていくことを発見した。さらに、超伝導を示さないRb塩では3つのBEDT-TTFサイトがそれぞれ異なる状態密度を持っていることと比較して、大きな状態密度を持つ2つのサイト間の均一性が超伝導の発現と関係している可能性を指摘した。これらの結果をまとめた論文は現在投稿中である。

κ-(BEDT-TTF)₂X塩にみられる超伝導臨界状態のNMR法による観測(河本グループ：小林)

超伝導状態中では超伝導波動関数が長時間、長距離にわたってコヒーレンスを保つが、超伝導転移温度以上においても熱揺らぎ、または量子揺らぎによって短時間、短距離では超伝導波動関数が励起される場合がある。磁気転移温度近傍で観測される磁気揺らぎに対して、超伝導転移近傍でみられる超伝導揺らぎは直接観測する手段が限られている。これまでにネルンスト係数の測定から超伝導転移温度以上で短距離超伝導波動関数による量子磁束が観測されているが、一方で量子磁束の影響が支配的であるため、その背景にある準粒子状態の性質は解明されていない。そこで、準粒子状態密度を測定できるNMR法を用いて有機超伝導体κ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Brの超伝導転移近傍の測定を行った。

その結果、κ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Brの超伝導転移温度は11.4Kであるのに対し、それより高温のおよそ14Kから1/T₁Tの減少が観測された。1/T₁Tは状態密度に比例した物理量であるので、1/T₁Tの減少は状態密度が減少していることを示す。κ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Brではネルンスト係数も14Kあたりから増大することが報告されているため、超伝導揺らぎにより準粒子状態密度が減少すると考えられる。理論的には超伝導揺らぎにより1/T₁Tが増大する可能性と減少する可能性の両方が予想されていたが、今回の測定により1/T₁Tを減少させるDOS項が支配的であることが明らかとなった。また、同程度の超伝導転移温度を持つκ-(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂では超伝導転移温度以上で1/T₁Tの減少が観測されないことも明らかにした。相図上で磁気秩序相のごく近傍に位置するκ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Brでのみ広い温度範囲で超伝導揺らぎが観測される原因については、様々な解釈が提案されているが決定的な証拠は報告されていない。超伝導波動関数の散乱効果に関係している可能性があるため、現在不純物ドーピングにより意図的に散乱体を導入した試料の測定を遂行中である。これらの結果をまとめた論文はPhys.Rev.B誌への掲載が決定している。

磁性Feスピンを含む超伝導体β''-(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Fe(C₂O₄)₃]-C₆H₅Brにおける磁気相互作用の微視的研究(河本グループ：二見)

一般に超伝導は磁性に弱く、試料内に磁性不純物を導入することで超伝導状態は破壊される。しかし、強い磁場により磁性スピンの方向を揃えると、磁性スピンが作る内部磁場と外部磁場が打ち消し合い、有効的なゼロ磁場状態を作り出すことで超伝導状態が復活する場合がある(Jaccarino-Peter効果)。有機超伝導体β''-(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Fe(C₂O₄)₃]-C₆H₅Brは超伝導を担うBEDT-TTF層の間に磁性スピンを持つFeが挟まれた構造を取っており、Feスピンが外部磁場と逆向きの内部磁場をBEDT-TTF層に作り出している場合、上述のJaccarino-Peter効果による地場誘起超伝導状態が期待される。

そこで、まずFeスピンが作る内部磁場の大きさを見積もるため、BEDT-TTFサイトでの¹³C-NMR測定を行った。NMR分光法を用いることにより、Feスピンが双極子相互作用により直接BEDT-TTFサイトに作る磁場と、FeスピンがBEDT-TTFのn軌道を介して間接的に誘起する交換磁場を分離することができる。詳細な解析の結果、外部磁場が結晶のb軸に平行に印加されているときFeスピンはn軌道に大きな負の交換磁場を作り出すことが明らかとなった。解析から得られた交換磁場に対応する磁場を印加することで超伝導状態を誘起できる可能性があるため、高磁場での実験を計画中である。

β''-(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃]-C₆H₅NO₂ (河本グループ)

β'' -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃]-C₆H₅NO₂の超伝導状態は非常に高い上部印加磁場を示すことから高磁場中での性質が興味深い、一方でこれまでの我々の研究により超伝導転移温度のごく近傍で電荷秩序を起こしていることが明らかになっており、異なる2つの量子凝縮状態の競合・共存状態も興味深い。低温での新たな電荷異常を報告した論文はJPSJ誌に公表した(研究発表3-3)。

本年度は超伝導相近傍の電荷秩序状態を解明するため、高磁場実験施設を利用してNMRスペクトルの分解能を向上し、電荷秩序状態におけるNMRスペクトルを詳細に測定した。その結果、低温の電荷秩序状態では非常に大きな電荷分離が起こっていることを明らかにし、その中で起こる超伝導転移を理解するためには電子状態の大きな空間変調を考慮する必要があることを指摘した。さらに秩序状態における電荷配置が単純な2倍周期ではなく、3倍周期を持っていることを示した。3倍周期を持つ複雑な電荷配置は電子相関効果により誘起されるため、 β'' -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃]-C₆H₅NO₂の電子状態を理解するためには電子の相関効果を考慮する必要がある。また、3倍周期を誘起する電子相関効果と超伝導発現機構の関係にも興味を持たれる。これらの結果をまとめた論文は現在投稿準備中である。

磁場誘起スピン密度波相におけるアニオン秩序化と有効圧力 (松永グループ)

擬一次元有機導体 (TMTSF)₂X (X = PF₆, ClO₄, ReO₄ etc.)はアニオンが正八面体構造をもつ対称アニオンである PF₆ 塩の場合、約12 K で金属相からスピン密度波相 (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 $\rho_{xy} = h/(2Ne^2)$ (N = …, 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。非対称アニオンである ClO₄ 塩の場合、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 = …5, -1, 3, 1, 0) を伴う FISDW 相に逐次相転移をする。正の偶数の量子数をもつ FISDW 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 ReO₄ 塩の抵抗および Hall 抵抗の測定を行った。非対称アニオンである ReO₄ 塩の場合、ReO₄⁻ アニオンは 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) の周期で秩序化し、低温で超伝導相が現れる。この状態において c* 軸方向に磁場をかけると FISDW 相に逐次相転移をする。ホール抵抗から求めた量子数は N = …-8, -6, -4, 4, -2, 2, 1, 0 と変化し、ClO₄ 塩とは異なり正の偶数の量子数をもつ FISDW 相の抑制はなく、負の偶数相が多く現れることがわかった。ReO₄ 塩における負の偶数相の出現は比較的弱圧における PF₆ 塩の FISDW 相と似ており、ClO₄ 塩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 塩は常圧において FISDW 相が現れるが、PF₆ 塩と ReO₄ 塩においては 1 GPa 程度の静水圧下で FISDW 相が現れることから、静水圧による物理圧とアニオンの置換による化学圧の違いがフェルミ面の形状に影響を及ぼし最適なネスティングベクトルを大きく変化させ、ClO₄ 塩と ReO₄ 塩における FISDW 相の相構造に変化を与えたと考えている。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。

擬一次元有機導体 (TMTTF)₂PF₆ のスピン密度波相における非線形電気伝導 (松永グループ)

擬二次元有機導体 (TMTTF)₂PF₆ は、常圧下では 100 K 付近で電荷局在となり、低温でスピンパイエルズ (SP) 相となり、加圧することにより、SP相、反強磁性相、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ることが知られている。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。圧力を増加させたところ、0.3TSDW 近傍の温度でピーク構造には変化がなかったがETの絶対値は減少した。また、高電場における負性微分抵抗は低電場-低電流側へシフトした。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。(TMTTF)₂PF₆SDW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をより高圧まで測定し、その起源を解明する。

擬二次元有機導体 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂の誘電特性 (松永グループ)

擬二次元有機導体 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂は、常圧下では 204 K で時間的に電荷分布が変動する無秩序状態から電荷秩序状態へ相転移を起こすと考えられている。この電荷秩序転移の電子状態を解明するために、誘電特性の測定を行った。その結果、誘電率の実部は転移に伴い急速に減少し、転移温度以下で誘電率は一般化されたDebye緩和型の大きな周波数依存性を示すことがわかった。同じく擬二次元有機導体である θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₂の電荷秩序転移では誘電率の大きな周波数依存性は観測されていない。 θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₂では電荷秩序相で格子の変調が報告されており、 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂の電荷秩序化転移が格子の変調を伴わない純粋な電子系で起こることが、誘電率の大きな周波数依存性と密接に関係していると考えている。今後、誘電率の異方性を測定し、誘電率の異方性と電荷秩序化のパターンとの関連を調べる予定である。

(TMTTF)₂SbF₆の電子状態 (松永グループ)

(TMTTF)₂X 系において、広く出現する電荷秩序 (CO) 相と他の基底状態の関係を解明するため、¹³C のNMR測定を行ってきたが、これまでに反強磁性 (AFI) 相を基底状態に持つ(TMTTF)₂SbF₆では、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 とAFが共存していることがわかっている。さらに¹H-NMR測定も行うと同時に、¹³C-NMRの解析も進めた。まず、¹H-NMR測定では、スピン格子緩和率 T_1^{-1} の温度依存がAF転移の出現に伴う鋭いピークを示し、AF相では磁場の向きに対して大きな異方性を示した。低温域では $\sim T^{2.5}$ の温度依存を示し、ギャップレスな反強磁性スピン波の励起が示唆される。¹³C-NMRの詳細な解析では、電荷不均化の割合が $\Delta\rho (= \rho_{rich} - \rho_{poor}) = 0.25$ であると同時に、スピン振幅は $0.7\mu\text{B}$ と $0.25\mu\text{B}$ であることが分った。これらのスピン大きさはダイマー当たりおよそ $1\mu\text{B}$ となり、AFII相を基底状態に持つ(TMTTF)₂Brの $0.11\mu\text{B}$ と大きく異なることが明らかになった。これらの結果は、最近接クーロン相互作用を考慮した拡張ハバードハミルトニアンに基づく理論計算の結果とよく合うことも分った。さらに低圧側に位置する(TMTTF)₂TaF₆での測定も準備している。

λ -(BEDT-STF)₂GaCl₄の電子状態 (松永グループ)

有機超伝導体である λ -(BETS)₂GaCl₄は、 κ -(BEDT-TTF)₂Xと同様に2次元的フェルミ面を持つが、混晶 λ -(BEDT-STF)₂GaBr_xCl_{4-x}の系で超伝導相に隣り合う相は非磁性の絶縁体であることが明らかになっていることから、 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。一方で、ドナーを変えた λ -(BEDT-TTF)₂GaCl₄の基底状態は反強磁性であり、これが λ -(BEDT-STF)₂GaCl₄の低圧側に位置すると考えられることから、 κ -(BEDT-TTF)₂Xと似た相構造も期待される。これを検証するためBEDT-TTF分子とBETS分子のハイブリッド分子であるBEDT-STFをドナーとする λ -(BEDT-STF)₂GaCl₄の基底状態の解明は重要である。これを明らかにするため、 λ -(BEDT-STF)₂GaCl₄において¹H-NMRにより反強磁性状態の有無を調べた。この結果、NMR線形は、2Kの低温まで反強磁性に対応する線幅の広がりや分裂は観測されず、この物質が常磁性状態にあることが確認された。スピン格子緩和率 T_1^{-1} の温度依存も測定したが、磁性状態に伴う振る舞いは観測されず、反強磁性状態は少なくとも2K以上には無いことが明らかになった。静磁化率の測定も行ったが、 λ -(BEDT-STF)₂GaBr_xCl_{4-x}の系において非磁性とされる状態と極めて似た温度変化を示した。このことは、 λ -(BETS)₂GaCl₄に隣り合う相は、この場合も非磁性の絶縁体である可能性と、一方ではさらに低い温度に反強磁性状態がある両者の可能性があり、今後さらに低い温度の測定を行い明らかにする必要がある。

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において部分重水素化した κ -(BEDT-TTF-d[n,n])₂Cu[N(CN)₂]Brに対してSTMを用いた角度分解STS測定を行い超伝導ギャップを調べている。本年度は電子相関が強いと考えられるd[3,3]塩について重点的に測定を行った。d[3,3]塩は、これまでの伝導面と伝導面に垂直なAs-grown側面に対するSTSから、d波超伝導であることを明らかにしたが、その対称性は dx^2-y^2 -波対称性を支持する結果を得たものの、角度依存のデータ点の少なさから不明確さが残っていた。そこで、超伝導ギャップのより詳細な面内異方性を調べるため、集束イオンビーム装置(FIB)を用いて試料を切断し、As-grown試料では得られない様々な角度側面に対して角度分解STSを行った。FIB加工において、面指数の低い角度で切断した場合、室温下でのSTM測定からAs-grown側面と同様にET分子像を確認した。このことから、FIB加工面でもAs-grownと同様な原子レベルで平らな試料側面での角度分解STS測定が有効であることが分った。この方法によりさらに多くの角度のデータが集積され、そのアンタイノードに対応するU字型からノードに対応するV字型に系統的に変化する振る舞いから、やはりd[3,3]塩においても dx^2-y^2 -波対称性が実現していることが明らかになった。この結果、スピン揺らぎのメカニズムの立場からは、d[3,3]塩においても電子相関はそれほど強くないと理解される。一方、同一角度を持つ側面において、アンタイノードとノード両方の超伝導ギャップが観測された。これは、同一の結晶に、 dx^2-y^2 -波対称性と dxy -波対称性が混在している可能性を示しており、部分的に電子相関の強い場所で dxy -波超伝導が出現しているとして理解される。今後さらにd[4,2]やd[4,3]での測定も含め推進し、この超伝導に対してスピン揺らぎのメカニズムの正否を明らかにする予定である。

β'' -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃] · C₆H₅NO₂のSTM分光 (松永グループ)

擬2次元有機超伝導体 β'' -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃]·C₆H₅NO₂は約100Kで金属-絶縁体転移を起こして電荷不均化を生じ、その後7.5Kで超伝導に転移する。このことから、この超伝導は κ -(BEDT-TTF)₂Xで予想されるスピン揺らぎメカニズムとは異なり、電荷揺らぎメカニズムに由来する可能性が示唆されている。この物質の超伝導発現機構を解明するため、STMを用いたトンネル分光測定により超伝導の対称性を調べた。測定は試料の伝導面(a-b面)に対して1.2Kで行った。伝導面におけるトンネル微分コンダクタンスはV字型の超伝導ギャップ構造を示しており、d-波のline nodes modelの理論式によって、低エネルギー領域が非常によく再現される。ことから、ノードを持つd-波超伝導体である可能性が高いことが明らかになった。さらに、ギャップの大きさは $2\Delta/kBTC \cong 11.5 \pm 2.7$ と得られ、 κ -(BEDT-TTF)₂Xと比べてやや大きく、平均場理論の値の2倍を超えることが分かった。今後、側面での超伝導ギャップ測定も行い、ノードの向きも含めた異方性についても明らかにする。

カイラル超伝導体におけるトポロジカル不変量 (松永グループ)

本研究の目的は、電子輸送測定及び走査トンネル分光測定(STM/STS)によりカイラル超伝導体におけるトポロジカル不変量を探索することである。本年度は特に電子輸送測定を重点的に行った。Sr₂RuO₄はスピン三重項・カイラルp波が有力視されている。まず、劈開法によりSiO₂/Si基板に取り出したSr₂RuO₄単結晶薄膜へ電子ビームリソグラフィーにより6端子電極を作製した。電子ビーム溶着法により試料と電極間の接触抵抗が低いことを確認した試料に対して、極低温(～0.5K)にてホール抵抗及び磁気抵抗を測定した。これまでに報告されているSr₂RuO₄単結晶の超伝導転移温度は1.5Kであるが、我々の薄膜試料では3K付近から超伝導由来と考えられる興味深い電圧変化を観測した。最近の研究においてc軸方向への一軸性圧力下やナノスケール結晶転位近傍では、純良なSr₂RuO₄においても転移温度が1.5Kから3Kへ上昇することが報告されている。したがって、我々の薄膜試料で得られた結果と3K超伝導相との関係性を今後調べる必要がある。また、ゼロ磁場下でのホール抵抗測定により量子ホール抵抗値(～h/e²)の観測に成功した。この結果は、試料が薄膜であること、またカイラルシングルドメインサイズであることが重要な要素となることを示唆している。2次元伝導面に対して垂直に磁場を掃引した時の電圧変化を測定したところ、特定の磁場範囲内で電圧のスイッチング現象を観測した。このスイッチングは1.5K以下の温度領域で発生しており、カイラル超伝導に起因した現象であると考えている。現在、トポロジカル不変量であるホール抵抗の係数値の観測とスイッチング現象の起源の解明に焦点をあて研究を継続している。

メソスケール有機超伝導体の新奇量子現象の探索 (松永グループ)

有機導体(TMTSF)₂X, (BEDT-TTF)₂Xは異方的超伝導体として知られている。しかし、その超伝導の対称性や発現機構の解明には至っておらず、現在も盛んに研究が行われている。本研究ではナノ・マイクロスケールの有機超伝導体の物性測定を行い、異方的超伝導を特徴づける新奇量子現象を探索する。例えば、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br(κ -Br)は角度分解STM分光測定により超伝導の対称性がdx²-y²であることが明らかになっている。しかし、一方で重水素置換により電子相関を強めたd[3,3]試料における最近の我々のSTM分光測定の結果は、dx²-y²波超伝導ドメインとdxy波超伝導ドメインの共存を示唆している。またカイラルp波超伝導体Sr₂RuO₄のクーパ対の軌道運動に起因したカイラルシングルドメインサイズがおよそ1 μ m程度であることから、d波超伝導ドメインのサイズも同程度であるかもしれない。従って、微小有機超伝導体の物性研究は異方的超伝導を普遍的に理解する上で重要である。本年度は真空蒸着法による微小有機薄膜試料を作成し、電子輸送測定及びSTS測定を実施した。試料と基板の熱収縮率の違いを考慮し、いくつかの異なる基板上に κ -Br薄膜を蒸着した。SiO₂/Si基板上の薄膜試料以外は、室温で導通がないも

の、低温へ温度降下の途中で導通がなくなったものであった。SiO₂/Si基板上のκ-Br薄膜の低温への温度特性は半導体的振る舞いを示した。これに対して、同じ試料にSTS測定を行ったところ、d波超伝導の特徴を表すV字型やU字型の超伝導ギャップやゼロバイアスコンダクタンスピークを観測した。これら2つの結果を考慮するとκ-Br薄膜はマクロな空間スケールでは半導体的であるが、局所的な超伝導状態が形成されていると考えられる。今後は基板上に成長させた微小単結晶やFIB加工により微細化した単結晶試料を用いて測定を行う予定である。