

・研究成果

◆ λ -(BEDT-TSF)₂GaCl₄, λ -(BEDT-TTF)₂GaCl₄ の ¹³C-NMR (斎藤、福岡)

我々は、低次元研究室との共同研究により超伝導塩の λ -(BEDT-TSF)₂GaCl₄のドナー置換による電子相関 U/W を座標軸とした統一相図を明らかにした。最も強相関側に位置する λ -(BEDT-TTF)₂GaCl₄ では ESR で反強磁性転移の可能性が示唆されており我々は、反強磁性転移の有無、反強磁性相の特徴を明らかにするための λ -(BEDT-TTF)₂GaCl₄ の ¹³C-NMR を行い、低温で磁気揺らぎの発散と内部磁場によるスペクトルの分裂を観測し低温で整合反強磁性相が存在することを明らかにした。また超伝導相に隣接する絶縁体である λ -(BEDT-TSF)₂GaCl₄ の ¹³C-NMR から、 λ -(BEDT-TSF)₂GaCl₄の絶縁相が反強磁性磁気揺らぎが発達するが低温まで反強磁性転移を起こさないことを見出した。この原因が、非対称ドナーを用いたことにより乱れの影響等が考えられるがその詳細について調査する実験を計画中である。

◆ λ -(BEDT-TSF)₂GaCl₄ の ¹³C-NMR (小林)

有機超伝導体 λ -(BEDT-TSF)₂GaCl₄は、FFLOの可能性の示唆されるエキゾチックな超伝導体であるが、NMRによる電子、磁気状態の研究は、⁷⁷Seや¹Hで主に行われてきたこれらの各種は、感度の問題や分子運動のダイナミクスのため仮枯れた温度領域でしか測定できず、また広い線幅や小さい超微細結合定数の問題が存在した。そこでこれらの問題点を克服するためにサイト選択的に¹³Cに置換した分子を合成し¹³C-NMRを行った。その結果、室温から低温にかけて反強磁性揺らぎの増大が観測され、それが50K付近で抑制されることが分かった。これは、統一相図における λ -(BEDT-TSF)₂GaCl₄, λ -(BEDT-TTF)₂GaCl₄で観測された磁気揺らぎが超伝導塩でも存在することを示唆しており超伝導に対する反強磁性相関を示唆するものである。

◆ 電荷秩序 超伝導競合領域における微視的電子状態の研究 (井原、大沼、藁谷、森部)

これまでの研究に引き続き、電荷秩序を示す層状有機超伝導体について¹³C NMR分光法を用いた測定を行い、電荷秩序相近傍の電子状態の解明、および超伝導発現機構との関連について研究を進めた。本年度は特に α -(BEDT-TTF)₂RbHg(SCN)₂、 β "-(BEDT-TTF)₄Pt(CN)₄·H₂O、pseudo- κ -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃]·C₆H₅NO₂という3種類の有機超伝導体についてそれぞれ、常圧及び圧力下でのNMR測定を行った。

◆ β -(BEDT-TTF)₂I₃ (熊谷)

BEDT-TTF 塩で最初に発見された超伝導体の電子状態を ¹³C-NMR を用いて調べた常圧で発現する low T_c 状態と圧力下で発現する high T_c 状態のスペクトルの違いから low T_c 状態に乱れが存在し、それが T_c を低下させていることを明らかにした。またコリンハ因子の圧力依存性を測定し、 κ -(BEDT-TTF)₂X 塩と同様に電子相関と T_c が相関していることを見出した。成果を日本物理学会で発表し、現在、論文投稿準備中である。

◆ λ -(BEDT-TSF)₂GaCl₄ の大型単結晶の作成 (熊谷、小林)

有機超伝導体 λ -(BEDT-TSF)₂GaCl₄は、エキゾチックな超伝導体であるが、結晶のサイズが小さいことにより輸送現象以外の詳細な物性研究が行われてこなかった。我々は、最適な合成パラメータを検討することで、大型単結晶の作成に成功し大阪大学理学部化学科の中澤研究室に比熱の測定用に試料を提供し、d 波超伝導を示唆する結果を得た。また理研の渡邊グループに μ -SR 測定用結晶を提供している。

◆ κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]I の ¹³C-NMR (鈴田、小林)

κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X 塩は、有機超伝導体で最も研究されている系であり、反強磁性絶縁体 X=Cl と超伝導体 X=Br の違いは、化学圧力の違いとしてその物性が理解できる。しかし X=I に関しては、研究例がすくなかった。そこで、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]I の ¹³C-NMR を行い κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br 塩の結果と比較検討し κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X の統一描像を明らかにする研究を行った。その結果、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]I では、電子相関に加え乱れの寄与が重要であることが分かった。

・研究成果

(1) κ -(BEDT-TTF-d[n,n])₂Cu[N(CN)₂]Br の STM 分光

擬二次元有機導体 κ -(BEDT-TTF)₂X の超伝導は反強磁性絶縁体と隣接して出現することからスピン揺らぎを媒介とする超伝導発現機構が有力とされる。我々はこれまでに角度分解 STM を用いて、超伝導ギャップの対称性を調べ、電子相関の比較的弱い領域から $d_{x^2-y^2}$ -波対称性が実現していることを明らかにしてきた。この系は部分重水素化した κ -(BEDT-TTF-d[n,n])₂Cu[N(CN)₂]Br において置換重水素の数 n を変えることにより電子相関を細かく制御できることから、反強磁性相に極めて近い d[3,3]塩で重点的に測定を行い超伝導ギャップを調べてきた。この結果、d[3,3]塩においても電子相関の相対的に弱い κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ や κ -(BEDT-TTF-d[0,0])₂Cu[N(CN)₂]Br と同様に主として $d_{x^2-y^2}$ -波対称性が実現していることを明らかにした。同時に、d[3,3]塩ではアンタイノードが観測される側面において、ノードに相当する超伝導ギャップ構造が同程度の頻度で観測されたことから、同一の結晶に、 $d_{x^2-y^2}$ -波対称性と d_{xy} -波対称性が混在している可能性が明らかになった。さらに、同様の測定を d[2,2]塩でも行った結果、2つの対称性の混在は比較的電子相関の弱い d[2,2]塩ですでに生じていることが明らかになった。d[0,0]塩では2つの対称性は観測されず、d[2,2]塩において as-grown の面でこの振る舞いが観測されたことから、電子相関が強い領域での本質的な振る舞いであることが確認された。

(2) 新規 π -d 系有機導体 λ' -(BEDT-STF)₂MBr₄ (M = Ga, Fe)の電子状態

擬二次元有機導体 λ' -(BEDT-STF)₂FeBr₄ はドナー分子 BEDT-STF とアニオン分子 FeBr₄ が層状に堆積した結晶構造を持つ新規の π -d 系有機導体である。類似の晶型を持つ λ 型塩では π スピンと 3d スピン間に働く π -d 相互作用により、磁場誘起超伝導のような興味深い物性が報告されている。これまでに λ' 型塩については λ' -(BETS)₂GaBr₄ が発見されているのみである。今回、 λ' -(BEDT-STF)₂MBr₄ (M = Ga, Fe) の圧力下抵抗と磁化を測定した。

0.75 T における磁化率 (H // c) は高温ではキュリーワイス則で記述されるが、3 K 付近で極大を示し、その後緩やかに減少する。この磁化率に対し、一定の内部磁場中にある 3d スピンのモデルでフィッティングを行った。磁化率はこのモデルでよく説明され、そのときの内部磁場は約 1.6 T と見積もられた。 λ -(BETS)₂FeBr₄ や λ -(BEDT-STF)₂FeBr₄ の磁化率は 4~5 T の内部磁場中にある 3d スピンモデルでよくフィッティングされることが報告されており、内部磁場の大きさは異なるがほぼ一定の内部磁場中にある 3d スピンが磁化を担っていることは、 λ - λ' 型に共通する特徴であることがわかった。

(3) 擬一次元有機導体 (TMTTF)₂SbF₆ の圧力下電子状態

擬一次元有機導体 (TMTTF)₂X (X= Br, PF₆, AsF₆, SbF₆) 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。基底状態はアニオンの大きさの小さいほうから、反強磁性相 (X= Br)、スピンパイエルス (SP) 相 (X= PF₆, AsF₆)、再び反強磁性相 (X= SbF₆) になり、基底状態の違いがアニオンの大きさの違いによる化学圧の違いであることが提唱されている。又、(TMTTF)₂X は加圧することにより反強磁性相、SP 相、不整合 SDW 相、超伝導相を基底状態として持つことが知られており、統一相図で理解できるかどうか多くの議論がある。

最近、(TMTTF)₂SbF₆ の反強磁性相を圧力で抑制した状態が SP 相ではなくスピンギャップ相であるとの指摘があり、統一相図の妥当性を明らかにするために 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を圧力下で測定した。その結果、SP 相へ転移によりナイトシフトが減少していく様子が観測された。このことは、(TMTTF)₂SbF₆ の反強磁性相を圧力で抑制した状態がスピンギャップ相ではなく SP 相であることを示唆している。

(4) 擬一次元有機導体 (TMTTF)₂X のスピン密度波相における非線形電気伝導

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, (TMTTF)₂AsF₆ 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引き続き調べた。その結果、(TMTTF)₂PF₆ において圧力を増加させたところ、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、Zener タイプの電流がより低電場側で観測された。Zener タイプ電流の圧力依存性は TMTSF 塩の実験結果と一致していない。このことは、SDW 相で報告されているサブフェイズ構造で TMTTF 塩のみしきい電場の温度依存性にピーク構造が現れることと関連しており電荷密度波成分の割合がことなることが起源であると考えられる。更に、(TMTTF)₂AsF₆ の不整合 SDW 相においても非線形電気伝導の測定をおこない、高電場における負性微分抵抗を観測した。

(5) Sr₂RuO₄ のボーズ絶縁相における量子異常

スピン三重項カイラル *p* 波超伝導 Sr₂RuO₄ においてトポロジカル不変量によって特徴付けられる量子異常を調べた。薄膜にすることで 2 次元超伝導から絶縁体への転移を観測した。量子臨界点近傍では量子面抵抗値を示した。また絶縁相においてトンネルスペクトルを測定したところ超伝導ギャップ ($\Delta=0.4\text{meV}$) が観測された。

この結果は、絶縁相において局所的にクーパー対が生き残っており、超伝導ドメイン同士が2次元微小ジョセフソンアレイのように結合していることを示唆している。また、膜厚が数百ナノメートルの試料の T_c は、これまでに報告されているバルク単結晶 Sr_2RuO_4 と同じ 1.5K であったのに対して、薄膜試料(20nm)では 3K 以上からギャップ構造が出現していることを明らかにした。近年の研究において一軸性圧力やナノスケール結晶転位付近では、純良な Sr_2RuO_4 においてさえも T_c が 1.5K から 3K へ上昇することが報告されており、薄膜試料における T_c の上昇はカイラル p 波超伝導のペアリング機構の解明に Sr_2RuO_4 単結晶薄膜を対象とした研究が重要であることを示唆している。量子ホール抵抗及び特異な電圧の発生とその電圧のスイッチングを観測した。大変興味深いことに量子ホール抵抗の係数値と磁場による電気分極効果の係数値が一致する。従ってこれらの実験結果は(3+1)次元のカイラル異常におけるトポロジカルな分数電気磁気効果で解釈できる。

(6) ナノスケール Ca_2RuO_4 の高温超伝導

ルテニウム酸化物 Ca_2RuO_4 は、モット絶縁体や強磁性金属、超伝導など多彩な基底状態が圧力、温度、組成、電場等の制御により現れる。特に Ca を Sr に置換した Sr_2RuO_4 はスピン三重項・カイラル p 波超伝導を示すことから、 Ca_2RuO_4 の超伝導状態とその対称性に関する研究に興味を持たれているがその詳細はまだ明らかになっていない。我々は固相反応法により Ca_2RuO_4 を作成した。基板上にピックアップしたナノスケールサイズの試料に対して、電子ビームリソグラフィにより電極を作成し、電子輸送測定を行った。大変興味深いことに室温から緩やかに抵抗が上昇し、約 100K 以下で抵抗がゼロ付近まで減少した。ブロードな転移幅は渦-反渦ペアの乖離による有限抵抗の発生であることを明らかにした。また、非線形な電流-電圧特性 $V \sim I^\alpha$ における指数 α が低温で 1 から 3 へジャンプしている。これらは 2次元超伝導における Kosterlitz-Thouless 転移の特徴である。またさらに膜厚の薄い試料においてバイアス電流によって誘起された超伝導-絶縁体転移の観測とその臨界指数 $z\nu$ を決定することに成功した。

(7) 次元制御による遷移金属ダイカルコゲナイドの基底状態

遷移金属ダイカルコゲナイドは薄膜化による次元操作、さらにはイオン液体によるキャリアドーピング等によってその物性を超伝導から絶縁体まで変化させることができる。特に第 5 族の遷移金属(Nb, Ta 等)の化合物においては超伝導や電荷密度波(CDW)が発現する。我々はその中でも NbS_2 だけが CDW を示さずに超伝導のみが発現するため、これらの巨視的量子現象の関係を明らかにすることを目的とし、まずは NbS_2 の層間に Fe 原子をインターカレートして層間を広げ、その物性を調べ

た。気相輸送法によって純粋な NbS_2 と Fe 原子入り $\text{NbS}_2(\text{Fe-NbS}_2)$ のバルク単結晶をそれぞれ作成した。各試料に対し、4 端子法を用いて電気抵抗測定を行った。 NbS_2 は高温から低温まで金属的な振る舞いが見られ、4.9 K で超伝導を示した。一方で Fe-NbS_2 は高温側では金属的な振る舞いを示すが、43K で極小を持ち、その後抵抗が上昇した。この Fe-NbS_2 の結果を近藤効果のモデルでフィッティングしたところ低温における電気抵抗の振る舞いはよく一致した。