

「極限環境状態における現象」

平成 8 年度採択研究代表者

石黒 武彦

(京都大学大学院理学研究科 教授)

## 「低次元金属・超伝導の超異方性強磁場効果」

### 1. 研究実施の概要

近年低次元的な構造を持つ導体において従来の物質ではみられなかった新しい超伝導が見出されている。本研究ではこうした超伝導を方位を制御した磁場下での物性を明らかにすることによってその本性を解明し、また、その電磁応用の基盤を固め、新しい機能物質を開発することを目指して研究を進めている。

平成 10 年度の特筆すべき成果として、酸化物超伝導体  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の超伝導状態に関する研究を進展させた結果、超伝導をもたらす電子対が同じ方向のスピンの持つ三重項超伝導とよばれる新しいタイプのものであることを明らかにすることができたことがあげられる。これと並行して、極低温強磁場下で現れる量子効果の測定などによって  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の電子構造についても明らかにした。

20 年近く研究されてきた有機超伝導体においても、最近の研究を通して新しいタイプの超伝導である可能性が指摘されている。本研究においては超伝導が存在しうる強磁場極限下での特性を調べることによってこの問題を発展させるための研究を進め、

$\alpha$ -( $\text{ET}$ ) $_2\text{NH}_4\text{Hg}(\text{SCN})_4$ 、 $\kappa$ -( $\text{ET}$ ) $_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ 、 $\lambda$ -( $\text{BETS}$ ) $_2\text{GaCl}_4$  について低温・強磁場極限下の特性を明らかにし、新たに超伝導量子ゆらぎに基づくとみられる残留抵抗現象などを見出した。

また、層状超伝導体の層面に平行に磁場をかけたときの磁束状態を本研究により開発した電磁波・音波相互変換法および磁化率の測定より明らかにするとともに、磁束状態間の転移に関する理論を構築した。

物質開発面では、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  と Ru 金属の共晶系で超伝導転移温度が倍増する現象を見出したほか、新しい 2 次元ルテニウム酸化物導体、および錯体金属を数種開発した。

### 2. 研究実施内容

#### (1) $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の三重項対超伝導

スピン磁化率の測定により準 2 次元超伝導体  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  のクーパー対の対称性が

スピン三重項であることを決定づけた。またミューオンスピン緩和の実験から時間反転対称性を自発的に破る新奇な超伝導状態が実現していることを発見した。さらに2軸試料回転装置を用いて0.1ケルビン以下の温度まで上部臨界磁場の精密測定を行った。その結果、面平行磁場中では超伝導対称性の変化を示唆する上部臨界磁場の面内異方性が観測された。これらにより  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の超伝導状態はスピン三重項p波で、クーパー対の電子スピンは準2次元面内にあり、その軌道角運動量ベクトルは面に垂直方向を向いていることが結論できた。さらに、比熱の精密測定からは3枚の円筒状フェルミ面のそれぞれが大きさの顕著に異なる超伝導エネルギーギャップをもつ「軌道依存型超伝導状態」が実現していることが明らかになった。

#### (2) 2次元超伝導体の面平行磁場下の上部臨界磁場

本年度においては分子性超伝導体  $\alpha\text{-(ET)}_2\text{NH}_4\text{Hg(SCN)}_4$ ,  $\lambda\text{-(BETS)}_2\text{GaCl}_4$  と共に化合物超伝導体  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  について面平行磁場下の超伝導臨界磁場に関する研究を進めた。 $\alpha\text{-(ET)}_2\text{NH}_4\text{Hg(SCN)}_4$  については面平行磁場下超伝導の温度磁場相図を明らかにして熱ゆらぎ・量子ゆらぎに起因する不完全熱伝導の領域が広く存在すること、またそれが2次元面特有の局在効果によっていることを明らかにした。 $\lambda\text{-(BETS)}_2\text{GaCl}_4$  については面平行磁場下の上部臨界磁場が温度低下と共に増大する傾向を示すことを見出した。超伝導の本性がどのようなになっているか高い関心を寄せさせるものである。

また、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  において、Lebed 氏が理論的に指摘した面平行強磁場下の超伝導再生現象を検証すべく、米国国立強磁場研究所に出張し実験を進めたが、確認するには至っていない。測定上の諸問題を解決の上再挑戦することが必要となっている。

#### (3) 2次元超伝導体の面平行磁場下の磁束状態

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_8$ ,  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$  などの2次元超伝導体の超伝導面にほぼ平行に近い角度で磁場をかけたときにみられる磁束の動的性質に関する研究をすすめる間に、2次元面に平行にかけられた磁束が超伝導面間の結合を妨げる役目を果たすことを見出した。

#### (4) 2次元金属の量子振動角度依存磁気抵抗

$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の電子構造を明らかにするため de Haas Shubnikov, de Haas van Alphen 振動、角度依存磁気抵抗振動等の測定実験を行った。また、新しい2次元金属  $(\text{EO-TTP})_2\text{AsF}_6$  の電子構造を明らかにすることを目指して角度依存磁気抵抗に関する実験を進め、従来物質に見ない異常を見出した。磁気誘起現象が背後にあるものと考えその実態を解明するために ESR 実験をした。

#### (5) ET超伝導体の構造緩和

$(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  は高い  $T_c$  を持つ分子性超伝導体として知られているが、電気的、磁氣的性質は温度履歴等に微妙に依存する事が知られている。超伝導上部臨

界磁場下で見出される超伝導状態を明らかにしようとする本研究においては、こうした状況を十分把握しておく必要がある。温度履歴条件を制御しつつ、電気抵抗、ESR に関する精密測定を行った結果冷却時におけるエチレン基の凍結状況がこれに深く関わっていることが明らかとなった。

#### (6) 低次元超伝導体の渦糸（磁束）状態の理論

磁場中第二種超伝導体の相図の理論的研究においては、2次元薄膜での磁場誘起伝導絶縁体転移を理論的に扱う試みとして、電子間斥力を摂動とした微視的な方法で乱れのある超伝導体の磁場下での量子ゆらぎを調べ、斥力と乱れの競合により量子超伝導ゆらぎが降温に伴い増強することを示した。

次に層状超伝導体の層に平行な磁場中での渦糸状態の相図を明らかにするため、ローレンス・ドニアック模型を最低ランダウ準位近似を用いて体系的に解析し、渦糸系の液体固体転移が一次転移であるという結論を得た。

また、柱状欠陥の乱れを含んだ状況での渦糸グラス転移の理論を提出した。

#### (7) 低次元超伝導体における FFLO 状態

2次元超伝導体の超伝導面に平行に磁場をかけ、超伝導秩序変数が空間的に変調するいわゆる FFLO 状態が形成されたとき2次元的な格子構造が形成されること、またこの際上部臨界磁場はd波超伝導ではパウリ極限の5倍、s波超伝導でも3倍程度となることを見出した。

#### (8) 低次元ルテニウム酸化物の開発

$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の類縁物質である  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  のフローティングゾーン法による単結晶育成に初めて成功し、10 K 以下の低温ではスピンゆらぎの増強したフェルミ液体状態になることなどを明らかにした。また我々が初めて合成に成功した  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の単結晶化も成し遂げ、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  の完全固溶系でバンド幅の制御によるモット絶縁体からスピン三重項超伝導体への移り変わりを明らかにした。さらに、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  と Ru 金属との共晶系の結晶育成を進め、超伝導転移温度が倍増する現象について、上部臨界磁場の精密測定からクーパー対波動関数についての知見を得た。

#### (9) 遷移金属-配位子系陰イオンを用いた錯体開拓

$\text{M}(\text{ox})_2$  ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Cu}$ ),  $\text{M}(\text{ox})_3$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al}$ )を用いて、金属的な BO 錯体を得た。また、 $(\text{ET})_4[\text{Pd}(\text{dto})_2]$  は、常圧下 150 K で半導体化する金属的錯体であるが、4.7 Kbar の加圧下では、8 K 付近に超伝導転移を示唆する電気伝導度変化が見られた。

#### (10) 安定有機陰イオンを用いた錯体の開発

$(\text{BO})_6(\text{HCDAH})$  の結晶構造解析を完成し、これを基に BO 錯体一般について考察した。その結果、BO は強い自己凝集能を持つが、その錯体の結晶構造、及び、電子構造は、対成分との構造的影響を受けながら決定されていることが解った。また、半導体である  $\alpha'-(\text{ET})_2(\text{MeO-TCA})(\text{solv})$  ( $\text{solv} = \text{Cl}_2\text{CH-CH}_2\text{Cl}, \text{THF}$ ) が加熱処理に

より金属的な $\beta$ "-(ET)<sub>2</sub>(MeO-TCA)に変化することが明らかとなった。

3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

- Low-Temperature Magnetoresistance Anisotropy in (BDT-TTP)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub> and (BDT-TTP)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>  
T. Nakada, T. Ishiguro, T. Miura, Y. Misaki, T. Yamabe and T. Mori  
Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 67 (1998) pp. 355-356.
- Field Dependence of the Hall Effect in the Organic Superconductors  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl<sub>x</sub>Br<sub>x</sub>  
M.A. Tanatar, T. Ishiguro, H. Ito, G. Saito, N.D. Kushch and E.B. Yagubskii  
Synthetic Metals, Vol. 97 (1998) pp. 157-164.
- Nonmetal to Metal Crossover and Ethylene Ordering in the Organic Superconductor  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br  
M.A. Tanatar, T. Ishiguro, T. Kondo and G. Saito  
Physical Review B, Vol. 59 (1999) pp. 3841-3844.
- Spin-Gap in Perchlorate-Doped *Trans*-Polyacetylene  
T. Masui, T. Ishiguro and J. Tsukamoto  
Physical Review Letters, Vol. 82 (1999) pp. 2151-2154.
- Angle-Dependent Magnetoresistance Oscillation in the Layered Perovskite Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>  
E. Ohmichi, H. Adachi, Y. Maeno, T. Ishiguro and T. Oguchi  
Physical Review B, Vol. 59 (1999) pp. 7263-7266.
- Enhancement of the Sum and Difference Frequencies in Shubnikov-de Haas Oscillation at Yamaji Angle in Layered Perovskite Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>  
E. Ohmichi, Y. Maeno and T. Ishiguro  
Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 68 (1999) pp. 24-27.
- Out-of Plane Resistivity of Superconducting  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>Hg(SCN)<sub>4</sub> under Parallel Magnetic Field.  
Y. Shimojo, T. Ishiguro, T. Kondo and G. Saito  
Synthetic Metals, Vol. 103 (1999) pp. 1814.
- Kosterlitz-Thouless-Like Transition in Organic Superconductor  $\kappa$ -(ET)<sub>4</sub>Hg<sub>2.89</sub>Br<sub>8</sub>  
T. Kinoshita, T. Ishiguro, R.B. Lyubovskii and R.N. Lyubovskaya  
Synthetic Metals, Vol. 103 (1999) pp. 1815-1816.
- Antiferromagnetic Spin Resonance and Magnetic Phase Diagram of Deuterated  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br

H. Ito, T. Kondo, H. Sasaki, G. Saito and T. Ishiguro

Synthetic Metals, Vol. 103 (1999) pp. 1818-1819.

○Vortex Lock-in Phase Diagram in  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br and  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>

S. Nakaharai, T. Ishiguro, G. Saito, J. Yamada and Y. Anzai

Synthetic Metals Vol.103 (1999) pp.1896-1897.

○Resistance Peak under a Magnetic Field Parallel to the Conducting Plane

E. Ohmichi, H. Adachi, Y. Maeno, T. Ishiguro, T. Komatsu and G. Saito

Synthetic Metals, Vol. 103 (1999) pp. 1912.

○Upper Critical Field of  $\kappa$ -(ET)4Hg<sub>2.89</sub>Br<sub>8</sub> under a Parallel Magnetic Field

E. Ohmichi, Y. Shimojo, T. Ishiguro, T. Sakon, T. Sasaki and M. Motokawa

Synthetic Metals, Vol. 103 (1999) pp. 2107-2108.

○Organic Superconductors Coming to their Estate

T. Ishiguro

Synthetic Metals, Vol.103 (1999) pp. 1595-1598

他 29 件