

λ型構造をもつ有機超伝導体のギャップ構造の対称性

非従来型超伝導の起源・機構の解明は固体物理学の中でも重要な課題の一つである。有機物で発現する多くの超伝導状態も非従来型であると考えられているが、微結晶の熱容量を高感度に測定することの困難さから正確な議論が行われていない物質が多く存在する。本研究では近年開発された微小単結晶で測定可能な高感度熱容量測定装置を用いて有機超伝導体 λ -(BETS)₂GaCl₄ の低エネルギー励起構造を電子熱容量から正確に議論した。この超伝導相は電子相関から生じる秩序相には隣接していないにも関わらず電子間斥力を起源とする *d*波超伝導状態をとっていることが報告された。

単体金属などをはじめとする物質群で見られる超伝導状態は従来型として電子-格子相互作用を介した電子間引力で説明される BCS 理論によって理解されてきた。しかし銅酸化物系超伝導体をはじめ、様々な系で他の自由度が起源となり発現する非従来型超伝導の可能性が考えられている。有機化合物において発現する超伝導もスピンや電荷の自由度が関わる非従来型超伝導の可能性が議論されているが、多くの有機超伝導体は未だその詳細に不明な点が存在する。有機超伝導体では非常に良質な単結晶が得られるため量子現象の本質的な議論が可能であり、これまで量子振動や FFLO 超伝導状態などを対象にした研究で注目されてきた。しかし超伝導の起源に関する実験的研究は他の超伝導体と比べて少ない。それは結晶多形の問題から大量合成が難しく、また単結晶も微小なために正確な熱力学量の議論が困難であるという測定上の問題点にあった。

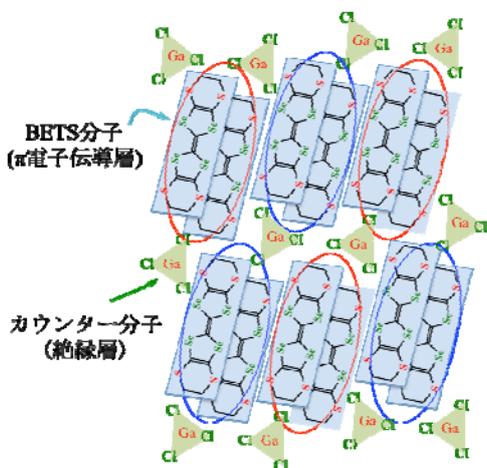


図 1. λ -(BETS)₂GaCl₄ の構造模式図

通常、有機化合物に関わらず非従来型超伝導の多くは超伝導の隣接相として何らかの秩序相を持つ。その秩序状態は強い電子相関による電子の局在化が原因であることが多く、例えば反強磁性転移や電荷秩序転移などの電子の自由度が関わった秩序相となる。そのため超伝導は秩序相の起源となる自由度が作るゆらぎを媒介にして発現している可能性が高いと考えられる。実際に母物質に Mott 反強磁性相を持つ銅酸化物系超伝導体や κ -(BEDT-TTF)₂X 系有機超伝導体などで見られる超伝導は反強磁性スピンゆらぎを媒介にして発現していると考えられている。本研究で測定が行われた有機超伝導体 λ -(BETS)₂GaCl₄ は図 1 のような二次元的な分離積層構造を持っており、伝導層平面状の BETS 分子が二量化することでその Dimer が π 電子を一つ

持った半充填バンド状態である。そのため電子相関が強い領域で Mott 反強磁性を示すと予想される。しかし実際には強相関領域と考えられる Cl 原子を Br 原子に徐々に置換した λ -(BETS)₂GaBr_xCl_{4-x} で *x* が 0.8 を越えると極低温まで電荷・磁気秩序を示さない絶縁状態を示すことが知られている。類似塩の λ -(BEDT-STF)₂GaCl₄ でも同様な振る舞いが報告されており、混晶による影響ではなく本質的な状態であると考えられる。このような相と隣接した超伝導状態でも κ -(BEDT-TTF)₂X 系有機超伝導体と同じようなスピンゆらぎを起源とした非従来型超伝導か熱力学的な側面から非常に興味が持たれていた。

最近、大阪大学大学院理学研究科化学専攻、北海道大学大学院理学研究院物性物理学専攻のメンバーを中心とする研究グループは、有機超伝導体 λ -(BETS)₂GaCl₄ の超伝導対称性を決定するため、微小単結晶での測定が可能な高感度熱容量測定装置を開発し、その装置を用いて正確に準粒子の低エネルギー励起構造を調べた。その結果この超伝導状態は電子間相互作用を起源とする d 波超伝導と呼ばれる状態であることを初めて熱力学的な視点から明らかにした。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 *Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)* の 2016 年 4 月号に掲載された。

一般的に超伝導の起源を議論する場合は超伝導転移によって生じるエネルギーギャップの構造から超伝導波動関数の対称性を決定する。熱容量は低エネルギーの励起構造の検出に強く、ギャップ構造の議論に重要な情報を与えてくれる熱力学量である。従来型超伝導では波数空間で等方的なギャップを持つと予想されるために物理量は $\exp(-E_g/k_B T)$ のような熱活性型で表されるが、電子間相互作用を介して発現するような非従来型超伝導の場合はギャップが波数に依存して位相を反転させる必要があり、これによりノードが生じるため、そこでギャップレスな励起となる。その低エネルギー励起により物理量はノードの形状に従い T^n のような冪乗になると予想され、また係数は運動量空間上のノード近傍におけるギャップの角度微分によって特徴付けられる。本研究の結果、図 2 のように λ -(BETS)₂GaCl₄ の電子熱容量が低温で T^2 に比例した振舞いを見せることを検出し線形ノードが存在することがわかった。またその係数は波動関数が波数空間で四回対称性を持っている可能性が高いことを示しており、磁場による電子熱容量回復が $\mu_0 H^{1/2}$ に従うことからこの塩の超伝導状態が二次元 d 波超伝導状態であることを明らかにした。

本研究結果はこれまで測定が困難であった有機超伝導体の正確な熱容量測定の結果、電子由来の秩序相には隣接していない超伝導相においても電子間斥力を起源とした非従来型の d 波超伝導状態が成り立っていることが実証された。隣接した絶縁相の起源を含めた議論や、これまで測定が困難であった他の有機超伝導体についても今後の研究の展開が期待される。

原論文

Thermodynamic Evidence of d -Wave Superconductivity of the Organic Superconductor λ -(BETS)₂GaCl₄
 Shusaku Imajo, Naoki Kanda, Satoshi Yamashita, Hiroki Akutsu, Yasuhiro Nakazawa, Hiroya Kumagai, Takuya Kobayashi, Atsushi Kawamoto: *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 043705 (2016).

問合せ先：今城周作（大阪大学大学院理学研究科）
 中澤康浩（大阪大学大学院理学研究科）

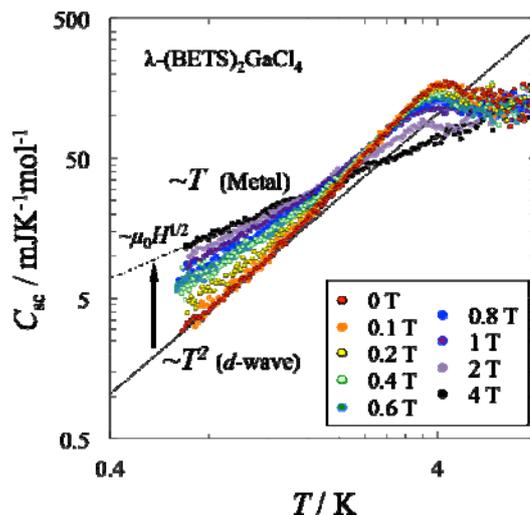


図 2. λ -(BETS)₂GaCl₄ の低温電子熱容量