

有機超伝導体 λ -(BETS)₂GaCl₄ の準粒子励起構造の熱容量による 検出

BETS 分子は, BEDT-TTF の π 共役系の内側のヘテロ 5 員環中の硫黄を Se に置き換えた TTF 骨格をもつ分子です. Se への置換で軌道の広がりが大きくなり金属状態が安定化するため, 超伝導物質の開発という点からも広く研究が行われています. Mott 絶縁体のようなスピンの自由度が大きく関係した強相関物性は, ダイマー性の強い 2:1 塩で発現することが知られており, BETS 分子をドナーとした塩でも κ 型の構造や λ 型の構造をもつ Dimer-Mott 塩が形成されます. κ 型の塩については, これまでのレポートでその超伝導や磁気的な性質について紹介してきました. ここでは, λ 型の構造をもつ強相関 π 電子系の超伝導体として λ -(BETS)₂GaCl₄ に注目します. この塩は BETS 分子の伝導層と非磁性のカウンターイオン GaCl₄ の絶縁層からなり, π 電子は擬二次元のフェルミ面を形成しています. λ 型構造は二種類のダイマー構造をもち, 厳密にはダイマーのダイマー (4 量体) 構造を基本周期として配置するため, その分 κ 型塩と比較すると複雑になり, 正方格子性の強い部分と三角格子性がある部分が交互に出現し, Fermi 面も正方格子から歪んだかたちになります. 約 5 K で超伝導転移を起こし, 更に高磁場低温条件下では, FFLO 超伝導と呼ばれる特殊な超伝導状態へと転移する可能性が考えられている塩です. このような λ 型の構造をもつ超伝導塩については磁場有機超伝導として知られる λ -(BETS)₂FeCl₄ の熱容量の測定がありますが, 純粋な π 電子系の性質を調べた例は殆どありません. 本研究ではエントロピーを通して超伝導の相転移のピーク構造や低エネルギー励起の構造を議論するために, この塩の単結晶を用いた熱容量測定を行いました.

Fig. 1 に各磁場下における低温熱容量の温度依存性を示しました. 常伝導状態の電子熱容量係数 γ は $20.6 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ となりました. これは κ 型有機超伝導体と同じ程度の値であり, 電子相関は比較的強い塩であることがわかります. インセットにはそれぞれ常伝導状態の熱容量を差し引いたデータを $\Delta C_p T^{-1}$ vs. T としてプロットしており, ここから低温で線形の振舞いをしているのがわかります. つまり, 電子熱容量が低温で T^2 に比例するというを示しており, ノードがフェルミ面上で線状に存在することがわかることから, d 波超伝導の可能性を示唆しています. また超伝導状態ではギャップを開いているため, 絶対零度で電子熱容量は 0 となるはずのところ, 0 T で有限の γ が存在しています. これには原因として二つ考えられ, 一つ目は超伝導マグネットの残留磁場が数百 Oe 程度存在するため, 超伝導が少し壊れているという測定上の原因です. 二つ目はギャップノード近傍での散乱という可能性です. これは d 波超伝導のようにノードがある場合にノードでの連続励起構造によって散乱が状態密度を与える可能性があり, これら二つの理由が 0 T での比較的大きな値の γ を与えている原因だと考えられます. ここで弱磁場での電子熱容量係数の磁場依存性を対数プロットしたのが Fig. 2 となります. d 波超伝導の場合はフルギャップの s 波超伝導とは異なり, 渦糸内部からだけでなく外側からでもノードからの準粒子励起ができるため, 電子熱容量は低磁場でも急激に回復する $H^{1/2}$ に比例した振舞いを見せ, その係数は $\gamma_N H_{c2}^{-1/2}$ 程度となることが知られています. 今回の結果は明らかに $H^{1/2}$ に比例した振舞いであり, 係数が $1.2 \gamma_N H_{c2}^{-1/2}$ と定量的にも近い値を示すことから, d 波超伝導状態的なギャップノードが存在することを強く支持します. カウンターアニオン GaCl₄ の Cl を Br に置換した塩では反強磁性相ではなく非磁性絶縁相を示すことから, 単純に κ 型塩と比較することはできないでいました. しかし, 超伝

導状態そのものは明確な d 波の特徴を示しており、スピンの揺らぎが関係していることが明らかとなりました。

次に超伝導転移温度付近の熱異常を Fig. 3 に示しました。平均場近似で与えられるような二次相転移の不連続な熱容量のとびは見られず、転移幅が非常にブロードとなっています。これはこの領域でゆらぎを摂動として扱うことができず、平均場近似が破綻しているためです。ここで超伝導ゆらぎについて考えます。超伝導状態ではゲージ対称性の破れから電子対の数と位相が共役の変数となるため、次元性が低い場合は電子対の数がその次元に制限され、電子対の数の不確定性が小さくなります。そのため位相のゆらぎが大きくなっていると考えられます。つまりこの系は低次元な電子系であり、そのため面内磁場での軌道対破壊効果が抑制され、高磁場領域で FFLO 状態が観測されるのではないかと考えられます。

(今城周作, 菅田尚輝, 中澤康浩)

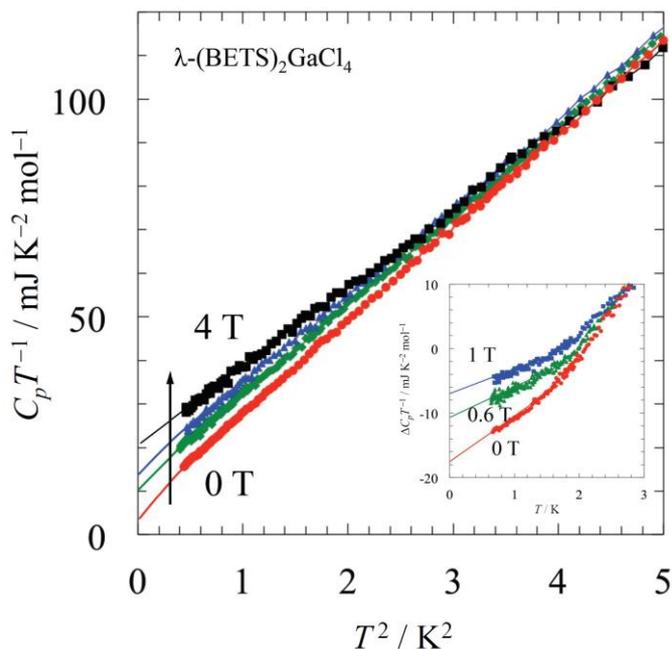


Fig. 1. Temperature dependency of the heat capacity of $\lambda\text{-(BETS)}_2\text{GaCl}_4$ under magnetic fields up to 4 T. The recovery of the electronic heat capacity coefficient with increasing magnetic field is observed. Inset shows differences of heat capacity between superconducting states and metallic state. The linear behaviour at the lower temperature indicates the existence of low energy excitation from line-nodes of gap.

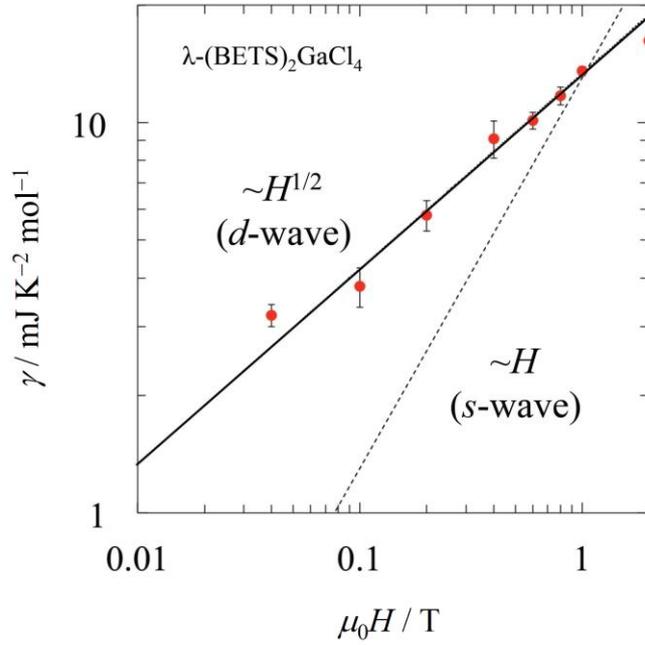


Fig. 2. Magnetic field dependence of the electronic heat capacity coefficients plotted as logarithmic graph. The solid line and the dashed line indicate $H^{1/2}$ and H dependence, respectively. The recovery curve is reproduced by the clear $H^{1/2}$ dependence that expresses the clean d -wave superconductivity.

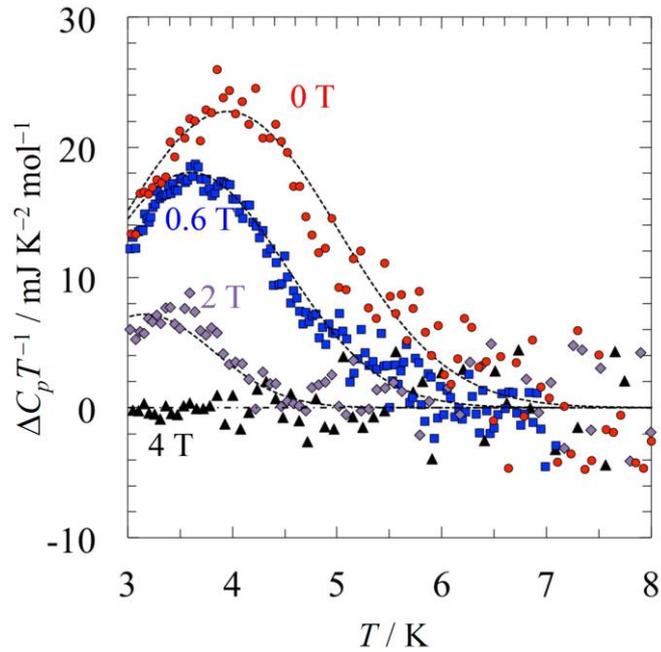


Fig. 3. Thermodynamic anomalies by transitions to superconducting states near T_c . The peaks are broadened by the enhancement of the phase fluctuation caused by the low dimensionality.