

κ -(BEDT-TTF)₂X 系有機超伝導体の準粒子励起と超伝導ギャップの異方性

1980年に(TMTSF)₂PF₆という物質で初めて有機超伝導が発見されて以来、TTF型の骨格を持つドナー分子とカウンターになるアニオン分子が層状構造に配列した電荷移動塩を中心に精力的な新超伝導物質の探索が進められて来ました。現在までに50種類を優に超える数の有機超伝導体が作られています。転移温度は1K以下の極低温領域のものから10K級のものまでバラエティーに富んでいます。中でも最も活発に研究が行われているのは、BEDT-TTF分子(研究紹介8, Fig.1参照)をドナー成分とした一連の物質群です。特に、この分子がFig.1に示した様に層内で強く二量体(ダイマー)化して配列した構造を κ 型と呼び、この構造を持つ塩では超伝導転移温度が10Kを超える事が知られています。ところが、こうした有機物質の超伝導が「どの様なタイプの超伝導か?」また、「どの様な機構で超伝導対が形成されているか?」という基本的な疑問に関しては、まだまだ判っていないのが現実です。良質な試料の作成が可能になった現在、ホットな話題として展開中です。

ここでは、こうした問題に興味を持ち、11.8Kの転移温度を持つ κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br塩を対象にして極低温領域の熱容量測定を行ってみました。低温領域の熱的な測定による高いエネルギー分解精度を使って、超伝導状態中の電子系の微細な構造を調べて

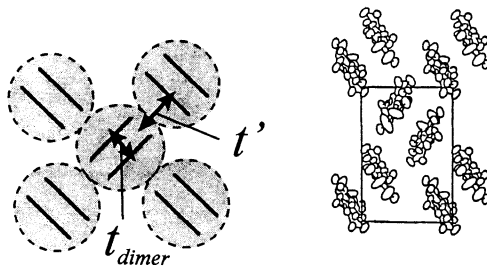


Fig. 1. Crystal structure in the conducting layers and schematic drawing of BEDT-TTF arrangement of κ -type (BEDT-TTF)₂X salts.

みたわけです。この塩では、BEDT-TTF分子の両端にあるエチレン基の水素原子を重水素置換した試料を急冷すると、同じ結晶構造であるにも関わらず絶縁体になる事が判っています。従って重水素体のデータは電子系の議論を行なう際の格子系熱容量の見積もりを行うための参照データとして用いる事が出来ます。問題にするのは2K以下の極低温領域なので、デバイ近似が十分に成り立つとして、重水素化した事による質量変化をこの近似の範囲内で取り入れたかたちで補正を行ない、電子系の熱容量(C_{el})を求めました。

温度変化を $C_{el}T^{-1}$ vs T のプロットにしてFig.2に示します。特徴的なのは $C_{el}T^{-1}$ が2K以下の極低温領域で温度 T に比例するかたちで変化しており、さらに $T=0$ Kに外挿すると $1.2 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-2}$ 程度の電子熱容量係数 γ 項が存在しているという事です。前者は、この温度域で電子系の熱容量が温度の二乗に比例する事を、また後者は超伝導ギャップが開いてい

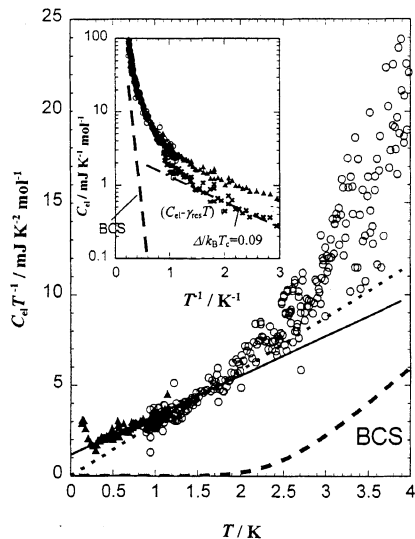


Fig. 2. Temperature dependence of electronic heat capacity, C_{el} , for κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br. The dashed curve stands for the BSC curve with $2\Delta/k_B T_c=3.52$. The inset shows the activation plot of C_{el} as a function of T^{-1} .

るはずの低温域で超伝導になっていない電子が全体の約6%程度は存在している事を示しています。この現象は、通常の金属、合金で見られるBCSタイプの超伝導体の振る舞いとは大きく異なります。Fig. 2の点線は、この物質の超伝導が完全にBCSの機構で起っているとした場合に期待される熱容量の温度変化を示しています。超伝導ギャップが当方的に形成される事を反映し、熱活性化型の振る舞いになり、1K以下になると殆ど電子系の熱容量は観測されないはずですが、挿入図は熱活性化型の温度変化の有無をより見やすくする為に $\log(C_{el})$ vs T^{-1} のかたちでプロットしたものです。BCS的な振る舞いと大きく異なる事が見てとれます。この実験で見出された極低温での電子熱容量の温度変化は、形成される超伝導ギャップが極めて異方的になっており、あるところでは消えている可能性を示唆している様に思われます。 T^2 の温度変化を与える事から考えると、線状になったギャップレス部 (line-nodeと呼びます) がFermi面の一部に出来ている構造が有力であり、超伝導対の対称性がd-波と呼ばれる場合にこの様な構造が出来る事が知られています。さらにFig. 3に示したのは、磁場を超伝導面に垂直にかけた場合の電子熱容量係数 γ 値の変化です。d-波超伝導の場合にはこの γ 値が低磁場領域で、外部磁場の1/2乗に比例して増大して行くという理論的な示唆があります。残留 γ の扱いによって、解析の仕方は多少違いますが(図の点線や挿入図)、大雑把に言ってここでの実験結果は1/2乗程度の磁場変化を与え、上の理論とかなり良く合っていると行って良いと思います。d-波超伝導の可能性をより強く支持する結果になっています。

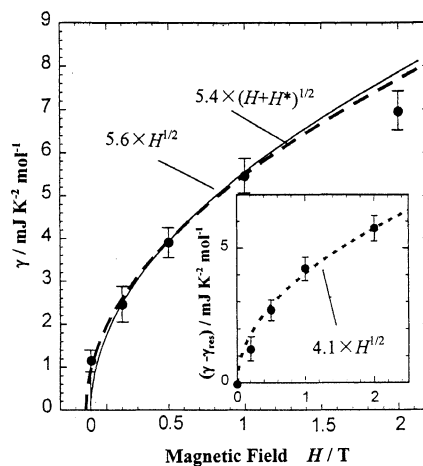


Fig. 3. Magnetic field dependence of electronic heat capacity coefficient $\gamma(H)$. The solid and dashed curves show $\gamma(H)=AH^{1/2}$ and $\gamma(H)=A(H+H^*)^{1/2}$. The inset shows the similar analysis for $(\gamma-\gamma_{res})$.

この物質では超伝導相のすぐ近くに隣接する様なかたちで反強磁性を示す絶縁体相があり(研究紹介7参照)、有機化合物のなかでもひときわ電子間の相関効果が強くなっている事が様々な実験から判っています。超伝導の対形成機構にもこの電子相関効果が本質的に重要な役割を演じていると考えても良さそうです。試料依存性や、他の有機超伝導体との比較など今後やるべき事が沢山ありそうです。

(中澤康浩)

発表

中澤康浩、鹿野田一司 大阪大学 COE 研究会 (大阪) (2000 11月).

Y. Nakazawa and K. Kanoda, *Phys. Rev. B*, **55**, R8670 (1997).

Quasi-Particle Excitations and Anisotropy of Energy Gap in the Superconductive States of Organic Conductor κ -(BEDT-TTF)₂X

The low-temperature heat capacity of a single crystal of κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br was studied in the temperature range between 0.11 and 4.5 K. The electronic heat capacity, C_{el} , in the superconductive state seems to show a quadratic temperature dependence at low temperatures below 2 K and residual γ of about $1.2 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ is also observed. These results are most reasonably attributed to the quasiparticle excitations of the d-wave superconductor with line-nodes in the gap structure. The magnetic field dependence of temperature-linear term, γ , in C_{el} is also consistent with this node structure. The d-wave symmetry of superconductive electrons is strongly suggested.

(by Y. Nakazawa)