

解 説

有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の電子熱容量 —準粒子励起とエネルギーギャップの異方性—

中澤康浩

(受取日：2000年11月18日，受理日：2001年3月10日)

Electronic Heat Capacity of Organic Superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br —Quasi-particles Excitations and Anisotropy in Energy Gap—

Yasuhiro Nakazawa

(Received November 18, 2000; Accepted March 10, 2001)

The low-temperature heat capacity of single crystals of κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br was studied by the thermal relaxation technique in the temperature range between 0.11 K and 4.2 K. By analyzing temperature dependence data of electronic heat capacity C_{el} , we can see a quadratic term due to the quasiparticle excitations over the superconductive gap exists at low-temperature region below 2 K. The recovery rate of electronic heat capacity coefficient γ is found to obey square root of external magnetic fields H . These results demonstrate that the superconductivity of this material is an unconventional one with line-nodes in the superconductive gap.

1. はじめに

「有機伝導体」と呼ばれる物質群は，一般に，ドナー分子 (D)，アクセプター分子 (A) の組み合わせ，もしくはこれらの分子のどちらか一方とそのカウンターになるアニオン分子 (X^{-1})，カチオン分子 (Y^{+1}) の組み合わせによって形成される電荷移動錯体をさす。名前の通り高い電気伝導性を有する分子性の合成金属であり，多くの物質で超伝導転移が見出されている。Fig.1 に示したのは，電子を放出し易いドナー分子 (D) と，逆に受け入れやすいアクセプター分子 (A) の HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)，LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) の分子軌道上での電子の受け渡しに関する概念図である。上図に矢印で示した様に，分子軌道に電子もしくはホール

が入ると，分子は閉殻構造をくずし，不対電子を作る事になる。HOMO，LUMO の分子軌道の波動関数の重なりによって表されるトランスファー (t) の大きさに応じて，この不対電子は分子間を渡り歩く様に移動し，電気伝導性が生まれてくる。Fig.1 の下図は，この様子を定性的に説明したものである。こうした電荷移動塩は，ここで挙げたドナーとアクセプターの組み合わせ DA をはじめとして，DX，D₂X，AY，A₂Y などドナーとアニオン分子，アクセプターとカチオン分子など様々な組成や組み合わせをとる事が可能であるが，構造的に比較的簡単な 1:1 塩もしくは 2:1 塩が幅広く研究されている。¹⁾ これらの分子性伝導体は，合金やセラミックなどの無機系の化合物と比較して，分子という大きな構成単位で形成されているため，個々の分子としての形状や電子集団としての個性が分子集合体としての固

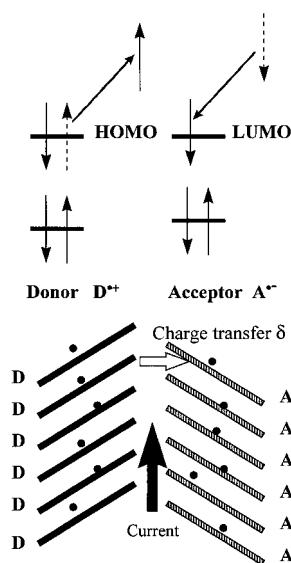


Fig.1 Schematic drawing of the electronic states of a donor molecule and an acceptor molecule.

体電子物性に大きく反映してくるのが特徴である。例えば、① 分子の形やスタック方向に関する異方性が、電子系としての性質にも大きな異方性を生み出し、様々な類の低次元物性発現の舞台となったり、② 分子性結晶ゆえの柔らかい格子系がこの低次元電子系と結びつき強い電子格子相互作用が発現したり、③ 分子内部で電子が元来持っている強い電子相関の効果が伝導電子として遍歴性を持った後も強く残り、低電子密度であるにも関わらず強相関の電子系が出来上がる事などがその特徴としてあげられる。TTF-TCNQの発見による一次元伝導体研究の拡大を契機として、その後見出された第一世代の有機超伝導体 (TMTSF) $_2$ X (X = PF $_6$, ClO $_4$) 系や、数多くの超伝導体を輩出している BEDT-TTF 系の物質群を中心に、これまでに、上記の様な①～③の効果と密接に関係した様々な相転移現象や新奇電子相の探索が、精力的に行われて来ている。その結果、有機伝導体の物性研究は、低次元系物質の磁性、伝導性、さらに格子系と電子系の相互作用まで含めた新現象の宝庫である事が認識され、新しい分子の合成から、物性の理論的理解に至るまで化学、物理の幅広い領域で興味を集め、活発な研究が行われている。ところが、こうした有機化合物での超伝導に関する基礎的な理解は必ずしも明確になったわけではなく、現在まさにホットな話題として進行中である。本稿では、このような有機超伝導体の電子物性、電子対の形成機構を理解するため行われた低温熱容量の実験結果を紹介し、超伝導基底状態の性質とそこから起こる低エネルギーの準粒子励起の構造の起源について議論したい。²⁾

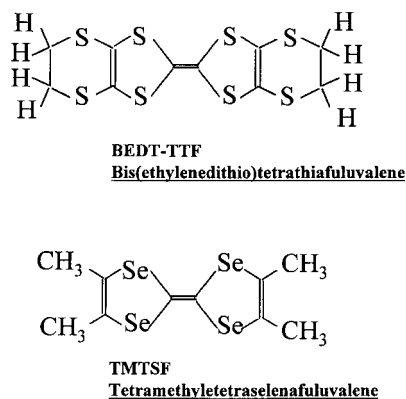


Fig.2 Molecular structures of typical electron donor molecules, BEDT-TTF and TMTSF.

2. 有機伝導体 κ -(BEDT-TTF) $_2$ X の電子状態

1980年に (TMTSF) $_2$ PF $_6$ の加圧下で初めて有機超伝導が発見されて以来、³⁾ 現在までに70種類以上の超伝導物質が見出されている。 T_c は1 K以下のものから、高いものでは κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl 塩の加圧状態での13.1 K⁴⁾と、10 Kを超えるものまでバラエティーに富んでいる。超伝導を与える物質群の多くは、Fig.2に示した様な代表的なドナー分子 (D) と (BEDT-TTF, TMTSF と呼ばれている)、アニオン分子 (X $^{-1}$) と組み合わせさせたD $_2$ X という2:1塩に属している。¹⁾

これらのドナー分子は中央の炭素の二重結合を基本骨格 (TTF 骨格と呼ぶ) に持っている。この構造を持つ分子は固体中では、 π -共役面を重ね合わせる様に積層配列する傾向が強く、ブロックが縦方向に積み重なった様な一次元的な構造を作り易い。BEDT-TTF 分子では、この性質にさらに改良を加え、波動関数の広がりを持つS (イオウ) 原子を分子内に積極的に導入する事により、隣りあう分子がS-Sの重なりを使ってより空間的に様々な方向に分子軌道の重なりが出来る様に設計されたものである。その結果として、この分子の電荷移動塩ではドナー分子が二次元的なシート状に配列し、[ドナー分子層-アニオン分子層-ドナー分子層-アニオン分子層] というサンドイッチ構造をとる事になる。ドナー分子のシート内での配列の仕方としては、様々な形態が知られており、パターンを α -, β -等のギリシャ文字で示するのが通例である。Fig.3の右側の図はその中で、 κ 型という分子配列を持つ塩のドナー分子層をシートに垂直方向から見た図である。BEDT-TTF 分子は紙面に垂直方向に立った形で、面内に配列しており、その上下はアニオン分子層に挟まれた構造になっている。Fig.3の左側は、構造をモデル化して示した模式図である。この構造の最大の特徴

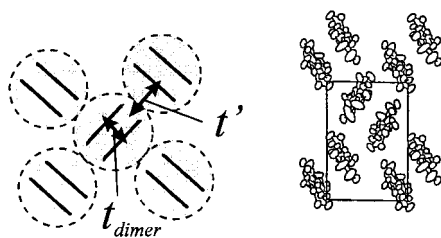


Fig.3 The arrangement of donor molecules in κ -type structure. The t_{dimer} and t' stand for the intra-dimer and inter-dimer transfer, respectively.

は、分子配列に強いダイマー（二量体）構造を持っている事で、ダイマーを構成する分子間のトランスファー（ t_{dimer} ）が、ダイマー間のトランスファー（ t' ）と比較してかなり大きくなるため、ダイマー一つを基本ユニットとして考える事が出来る。この物質系では、アニオン分子（ X^{-1} ）を変える事によってバンド構造やバンドフィリングを変化させる事なく伝導層にかかる内部圧力を微妙に動かし、その違いにより金属（ $X = \text{Cu}(\text{NCS})_2$, $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ ）や、絶縁体（ $X = \text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ ）もしくはBEDT-TTF分子のエチレン基を重水素化した $X = \text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ ）になるものが存在する事が知られている。さらに興味深い事は、この絶縁相は反強磁性的な磁性を示し、金属相は有機物質のなかでは高い臨界温度を持つ10 K級の超伝導相であるという事である。この様な電子物性の系統的な変化は、**Fig.4**に示した概念的な相図としてまとめられている。詳細な説明は文献5をご覧いただきたいが、横軸はバンド幅（ W ）と、ダイマー1個あたりに焼き直したオンサイトのクーロン反発（ U ）との比であり、外的な圧力や分子修飾などによって誘因される化学圧力（ P ）によって制御可能な量である。超伝導相と反強磁性絶縁体相とが隣接するかたちで存在し、両相の境界領域が一次転移的になっている。2:1という組成から考えて、ダイマー1個あたりホールが一つ入った系であるため、HOMOの形成するバンドのつまり具合を考えるとFermi面は3/4フィリングの位置に出来、金属状態が基底状態となるはずである。ところが、 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ 塩などで、反強磁性相が出現するのは、この強いダイマー性と電子間のクーロン反発に起因する。**Fig.5**に概念図で示した様に、ダイマー化により、HOMOのバンドが結合性、反結合性の二つのバンドに別れ真中にダイマーギャップが開くため、3/4フィリングの状態は上側の反結合性バンドの丁度半分まで電子の詰まった実効的な1/2フィリングの状態に相当すると考えて良い。この事は、先にふれた様に、ダイマーを一つのユニットと考え、そのユニットの作るHOMOに電子を一つ詰める事に相当する。この状況下

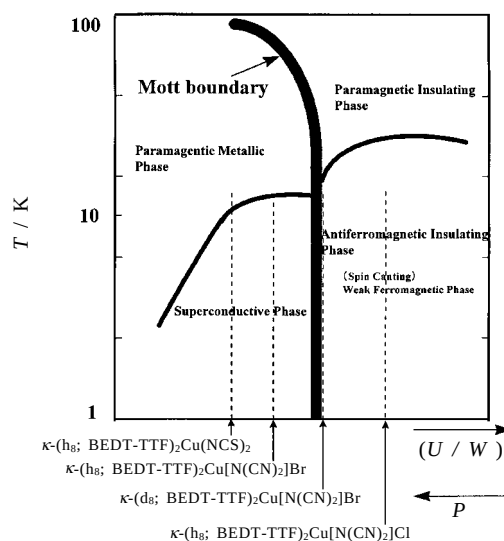


Fig.4 A conceptual phase diagram in electronic states of $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2X$ system.

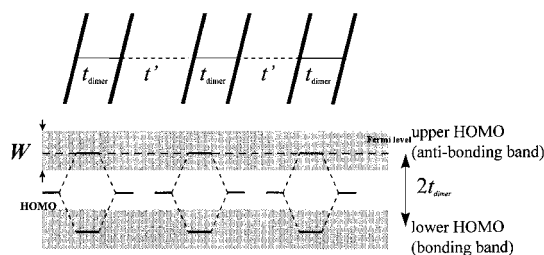


Fig.5 Schematic view of electronic state of strongly dimerized $(\text{BEDT-TTF})_2X$ system.

で、各ユニット上（ダイマー上）でのon siteクーロン反発が強くなり、互いに電子が同一サイトにくる事を嫌い合えば、それぞれのダイマーに電子が一つずつ存在し互いに動かなくなる様な絶縁体状態が出現する。いわゆるMott絶縁体状態であり、**Fig.4**の境界より右側の絶縁相はまさにこの状態である。⁵⁾ この様な現象は、ダイマー性の強い、TTFタイプの錯体で比較的頻繁に見られる事であるが、この κ -タイプの物質では特に顕著に現れている。さらに、この系では、ダイマー上でのクーロン反発 U とバンドの幅 W が拮抗する大きさである為、両者の大小関係によって金属（超伝導）—絶縁体転移（いわゆるMott転移）が起っていると考えられる。この系が有機物質として格段に高い温度の超伝導を示す事は、こうした背景から考えてもMott転移を起こす遍歴電子系の強い電子相関効果と関係が深い様に思われる。

有機超伝導体の超伝導状態の性質や内部自由度、電子対

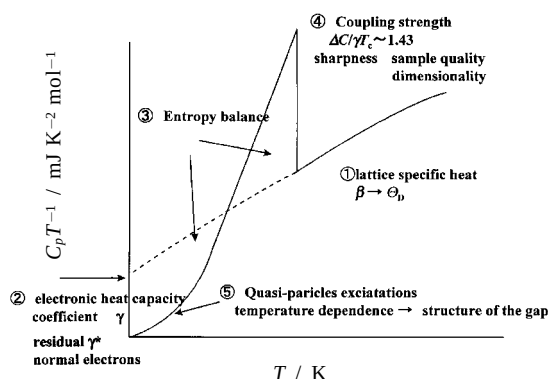


Fig.6 Information on superconductivity accessible through thermodynamic measurements.

対称性を調べる実験は、代表的な物質系に対して、いくつかの手法によるアプローチがある。交流磁化率、 μ SR⁷⁾から求めた外部磁場の超伝導状態中への侵入長や、¹³Cや¹Hの核子を用いたNMRのスピン格子緩和率(T_1)の温度変化⁸⁾などがその代表的なものであるが、熱力学的な手法を用いてこうした議論を行った例はこれまであまりない。いくつか示してある文献⁹の熱容量測定は、主として転移点近辺のピーク構造や、跳びの大きさを議論したものである。熱的な測定をこうした多体電子系で行う最大の長所は、電子系のエントロピーの温度依存性に対して定量的な議論が出来る事であり、とくに極低温領域の熱測定は、温度分解能の精度での精密エネルギー分光を厳密な零磁場下で行う事が出来る数少ない手法である。事実、上述の磁場侵入長やNMRなどはすべて磁場印加下での実験であり、超伝導体を議論するためにはこの磁場に誘因されるvortexの影響を解析的、実験技術的に排除しなければならない。そういう意味では熱測定は超伝導の機構を議論する上での数少ない“直接的”な手段であり、最も信頼性の高いプローブであると言える。以下、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br塩に対して、我々が行った熱測定の実験結果と解釈について詳細に述べて行く。

3. 熱容量測定から得られる超伝導に関する情報

Fig.6は、一般的な超伝導体の熱容量測定の結果から得られる情報を整理したものである。¹⁰⁾ 超伝導が起こる臨界温度のところで二次相転移のピークが観測される。これらの超伝導体では、クーパ対の広がりを示すコヒーレント長 ξ が100~1000 Åという非常に大きな値になり、そのため転移のピークは理想的な分子場の形状になる。一般に転移点以上の高温側のデータから、① 格子熱容量のDebye項 βT^3 とDebye温度 Θ_D 、② 格子系の熱容量をDebye近似を

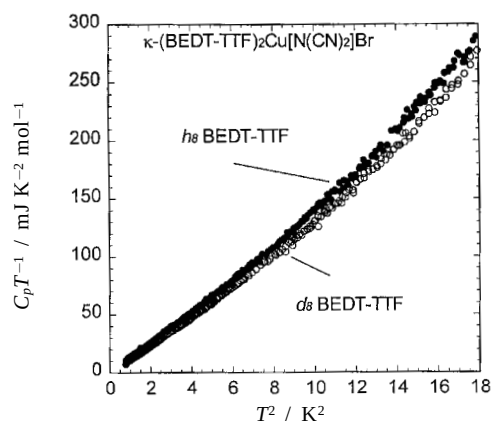


Fig.7 $C_p T^{-1}$ vs. T^2 plot for κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br in a temperature range between 0.85 K and 4.2 K.

使って零度へ外挿するか、もしくは H_{c2} 以上の強磁場をかける事によって超伝導を壊し正常状態での電子熱容量係数 γ が決まる。これはバンド的になっている電子系の状態密度を反映する量である。その際、③ 絶対零度から転移点までの間でのエントロピー変化量は、超伝導状態と正常状態で同一の値にならなければならない(エントロピーバランスの条件)。一方、④ 超伝導転移点における熱容量の跳びの大きさは、等方的なエネルギーギャップが形成されるBCS弱結合タイプの超伝導体の場合、 $\Delta C / \gamma T_c = 1.43$ という値になり、 T_c と電子状態密度が相関を持つため、この跳びの大きさの測定が重要になってくる。ただし、試料内の乱れが大きくなったり有機超伝導や酸化物超伝導のように低次元の電子系の場合、転移は本質的にブロードになり、跳びの評価は困難になってくる。⑤ 超伝導対形成に関する最も本質的な情報は、実は転移点よりもずっと低温側での温度変化に反映される。熱容量の議論を行う場合この低温域で見られる低エネルギー励起(超伝導のギャップを越えて誘起される準粒子励起)の構造を調べる事が超伝導ギャップの構造を調べるのに有効である。ここでは前節で述べたダイマー性の強い10 K級の超伝導体を対象に主に⑤の効果について注目して行きたい。

4. 有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の熱容量 - 結果と考察

Fig.7は、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Brの熱容量の温度変化を $C_p T^{-1}$ vs T^2 のプロットで示したものである。一般に有機伝導性固体は、溶液中から拡散法、電解法によって結晶成長させるため、出来る結晶は最大のものでmgオーダーのものである。そのため、測定はチップ型の酸化ルテ

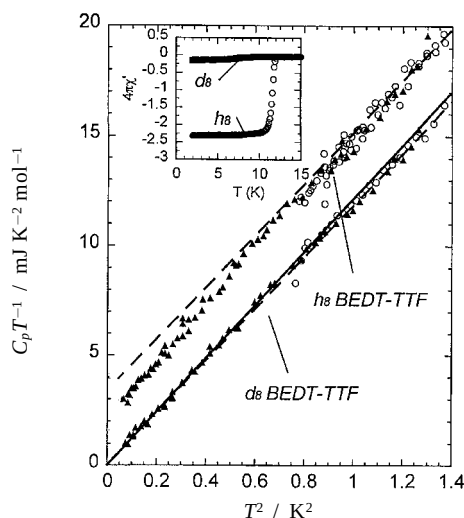


Fig.8 The low-temperature data of κ -(BEDT-TTF)₂ Cu[N(CN)₂]Br salts. The inset shows the real part of ac susceptibility with ac field applied perpendicular to the layers.

ニウム温度計を用いた自作の熱緩和法熱容量測定装置を用いて行った。¹¹⁾ 用いた試料は、1～3 mgの単結晶試料であり、伝導面が磁場の方向と垂直になる様にサンプルホルダーに取り付け、³He冷凍機、希釈冷凍機を用いて実験を行った。0.11 Kまでのデータを同じく $C_p T^{-1}$ vs T^2 のかたちでプロットで示したものが**Fig.8**である。超伝導になる水素体のBEDT-TTF分子から出来た塩と、先に示した様に、絶縁体相に入っている重水素化した分子からなる塩のデータを比較している。全領域に渡って、両塩のデータに差異があり、水素化した塩の方が、 $C_p T^{-1}$ の値を大きくする傾向があり、この差が、超伝導を形成する π 電子系から来る電子熱容量の差を反映しているものと思われる。一般的に言って、この種の有機伝導体では、格子熱容量の寄与が低温領域まで大きく残っており、デバイ近似の T^3 則が成り立つ領域は2 K以下の極めて狭い温度領域に限られる。この温度域での絶縁相のデータを $C_p T^{-1} = \gamma + \beta T^2$ の式に最小2乗法を用いてフィットした結果、 $\gamma = 0.06 \pm 0.43 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\beta = 12.0 \text{ mJ K}^{-4} \text{ mol}^{-1}$ の値が得られ、デバイ温度として212.0 Kの値になる。重水素化したことによって起こる、約1.7 %の分子量の差をデバイ近似内で補正し、超伝導体のデータから引く事によって電子系の熱容量の温度変化 C_{el} が得られる。 C_{el} の試料ホルダーまで含めた全熱容量に対する寄与は0.3 Kで6 %、1.7 Kで5 %、2.5 Kで5 %程度でありこの領域での相対的な熱容量測定の感度(0.1 Kから4.5 Kの領域で0.1から1.0 %程度)と比較して十分な

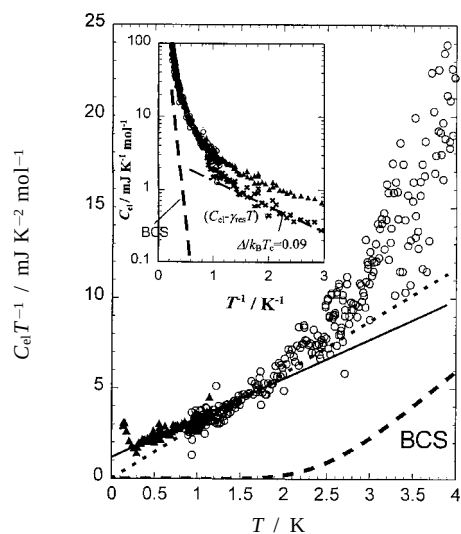


Fig.9 Temperature dependence of electronic heat capacity divided by temperatures. The solid line and dotted line stand for the slope of $C_{el} T^{-1} = \alpha T$ with $\alpha = 2.2 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ and $2.8 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$, respectively. The inset shows an activation plot of C_{el} .

検出感度をもっていると思われる。**Fig.9**に C_{el} を T で割ったものを温度の関数としてプロットしたものを示す。金属、合金系の超伝導を説明するために極めて有力なBCSの弱結合理論によると、 $2\Delta / k_B T_c = 3.52$ と表される等方的なエネルギーギャップがFermi面のまわりに形成され電子系の熱容量が $\exp(-\Delta / k_B T)$ で表せる様な熱活性型の温度変化をする。**Fig.9**の破線はこの系の超伝導がBCS弱結合型とした場合に期待される温度変化であり、実際のデータと比べるとかなり高温で減少し約2 K付近から殆ど零になっている事がわかる。挿入図に示したものは、電子熱容量を対数スケールに、横軸は温度の逆数でプロットした熱活性型の温度変化を示すものであり、ここからも、BCSタイプの超伝導に期待される直線の変化(破線)と異なる温度依存性が明確に見て取れる。 $C_{el} T^{-1}$ vs. T のプロットから、特に2 K以下の低温領域で、直線的な温度変化が見られ(**Fig.9**の実線部分)、その傾きから電子熱容量の温度依存性は、 αT^2 ($\alpha \sim 2.2 \text{ mJ K}^{-3} \text{ mol}^{-1}$)程度であると考えられる。

この実験結果は、この系の超伝導基底状態から発生する低エネルギーでの励起の構造が、通常の等方的なBCS型と大きく異なる事を示している。一般に超伝導体の場合($k \uparrow$, $-k \downarrow$)であらわされる互いに逆向きのスピンと符号の違う波動ベクトルを持つ電子が対を作る事によって正常

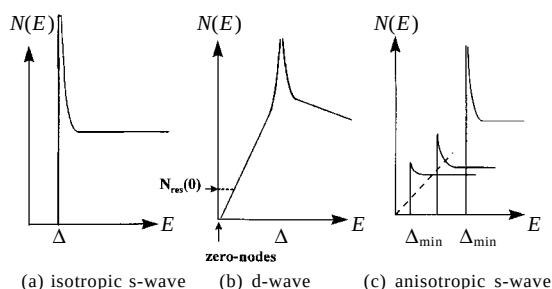


Fig.10 Schematic illustration of quasi-particles density of states for (a)isotropic s-wave, (b) d-wave with line-nodes, and (c) anisotropic s-wave.

状態に比べよりエネルギー的に安定する。基底状態からの励起は、第二量子化した電子の生成、消滅演算子をボゴリューボフ変換して導入される準粒子励起として記述される。**Fig.10**に超伝導体における準粒子の状態密度を模式的に示した。BCS理論に従う典型的なs-波の超伝導体の場合、**(a)**に示した様に、 $N(E)$ に有限な等方的ギャップ Δ があり、そのギャップを反映して熱力学量が、熱活性型の励起構造をとる。一方、**(b)**に示した様に、電子対がd-波の様な対称性を持てると、エネルギーギャップに異方性が生じ、フェルミ面の一部に点、線状のギャップが閉じた部分（これを零ノードと呼ぶ）が出来る。この異方性を反映して、準粒子スペクトルの構造も大きくかわり、特にノードの出来る零エネルギー近辺の低エネルギー領域まで状態密度が**(b)**に示す様に連続的に残っている。d-波超伝導の場合、この準粒子スペクトルの低エネルギー領域での直線的なエネルギー依存性を反映し、熱容量に $C_{el} \sim \alpha T^2$ の温度依存性が現れる。^{12,13} Volovicによる理論的な計算によると $\alpha = 3.3 k_B \gamma_N / \Delta_{max}$ とあらわさる。ここで、 γ_N は正常状態での電子熱容量係数、 Δ_{max} はギャップの最大値である。¹² この係数を κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br塩の既存のデータから見積もると $\alpha \sim 3.5 \text{ mJ K}^{-3} \text{ mol}^{-1}$ になり、実験データから得られる $\alpha = 2.2 \text{ mJ K}^{-3} \text{ mol}^{-1}$ と比較的近い値がえられる。

さらに、**Figs.8,9**で気が付く点は、 $C_p T^{-1}$ （もしくは $C_{el} T^{-1}$ ）の低温への外挿した値が、零でなく有限の γ_{res} を与える事である。一般に零ノードを持つ超伝導体は、**Fig.10(a)**のBCSタイプのものと比較して極めて乱れや不純物による影響を受けやすい特徴である。こうした超伝導体では、本来、 $E \rightarrow 0$ で $N(E) \rightarrow 0$ となるべき準粒子状態密度分布の構造が、乱れや不純物の影響でノード付近の低エネルギー領域周辺で乱され、**Fig.10(b)**の破線で示した様な有限の状態密度 $N_{res}(0)$ が出現する事になる。この状態密度が、低温熱容量測定で γ_{res} というかたちで測定にかかって来る。実際、ノードを持つ様なd-波の超伝導が起こっている事がほぼ確立し

ている酸化物高温超伝導体YBCOやLSCOなどでこうした γ_{res} の問題が、試料の質の良し悪しや不純物効果の影響にからめて幅広く議論されている。¹⁴ この κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br塩でも $\gamma = 1.2 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ 程度の残留電子熱容量係数が存在し、この大きさは正常状態の状態密度を反映する γ_N の約6%程度に相当し、試料によっては10%程度にもなる比較的大きな値である。一方、超伝導のバルク性を評価するために不可欠な低温での磁化率のデータは、**Fig.8**の挿入図の中に示してある。11.4 Kの転移温度に対して、転移幅はわずか0.5 K程度であり、 $4\pi\chi'$ （交流磁化率の実部）の値も反磁場補正を行えば、ほぼ-1.0になる完全反磁性の状態が出来ており、超伝導のバルク性に関しては疑う余地はないものと思われる。従って、この残留状態密度は十分に良質な結晶中に比較的大きな値として残っていることから、ノード周辺に僅かな乱れによって誘起された状態密度に対応するものだと考えられ、上記のd-波の超伝導の描像と相い容れるものであると言って良い。**Fig.9**に点線で示した直線は、もしこの残留 γ_{res} が本質的でないとした場合に期待される T^2 項の傾きを示したものである。この場合の係数 $\alpha = 2.8 \text{ mJ K}^{-3} \text{ mol}^{-1}$ は、理論的な予測値にさらに近い値を与えていると思われる。**Fig.9**の挿入図の×印の点は、もしこの残留 γ_{res} が、完全に不純物相などに起因し本質的なものではないと仮定した場合の電子熱容量の温度依存（ $C_{el} - \gamma_{res} T$ ）を対数プロットしたものである。その場合でも低温のデータが活性化型に従うとして評価したギャップの大きさは、 $\Delta_{min} / k_B T = 0.09$ 程度と非常になくなる事がわかる。BCS弱結合の直線からは大きくずれた振る舞いになっている事がわかる。

5. 磁場下での電子熱容量係数 γ の回復

以上の議論から、この系での超伝導はギャップに線状のノードが存在するd-波超伝導の可能性が高いという事が指摘される。しかし、こうした熱容量の温度変化についての議論からだけでは、ギャップに関する異方性の情報は得られるが**Fig.10(c)**に示した様な、ギャップは全方位に向いて開いてはいるが異方的であるようなs-波超伝導（anisotropic s-wave）の可能性は否定出来ない。そこで、超伝導対の対称性を別の側面から調べるために行った磁場下での熱容量測定の結果について次に報告する。磁場を二次元の超伝導層に垂直な方向に印加し、層内に一定の間隔でvortexが分布した混合状態での熱容量測定から $C_p T^{-1}$ vs. T^2 の $T^2 \rightarrow 0 \text{ K}^2$ への外挿値を求め、磁場印加によって回復する正常電子の状態密度を磁場の関数として調べる事により超伝導対の対称性に関する情報を得ようという事である。磁場中での試料温度計の較正と、磁場下での試料ホルダー測定を行った0.2 T, 0.5 T, 1 T, 2 Tでのデータから得られた γ の値

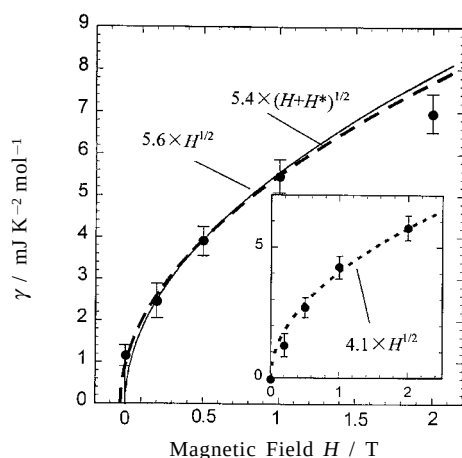


Fig.11 Variation of electronic heat capacity coefficient γ under magnetic fields applied perpendicular to the superconductive layers.

を外部磁場の関数としてプロットしたものが**Fig.11**である。先のd-波超伝導に関するVolovicの理論によると、 $\gamma(H)$ の回復は、 $H_{c1} \ll H \ll H_{c2}$ の領域で、磁場の1/2乗に比例する事が指摘されている。¹²⁾ 通常のs-波の場合には、外場に対して直線的に変化して行く事が知られている。外場によって作られるvortexの中心に出来るノーマルコアに正常電子が誘起され、そのvortexの数が磁場の印加に対して直線的に増加して行くのを反映するためである。ところが、d-波の様に零ノードを持っていると、正常状態の電子がvortexの内部だけでなく外部領域にも準粒子励起によって数多く発生し、その結果、弱磁場領域で急速に電子状態密度が回復する事になる。先にあげたVolovicの理論によると、電子熱容量係数は、 $\gamma = k\gamma_N(H/H_{c2})^{1/2}$ のかたちで変化する事がわかっている。ここで、 k はフェルミ面平均を反映した～1のオーダーの実数である。実験的に得られるパラメーターとして、先程と同様に $\gamma_N = 22 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ 、 $H_{c2} = 10 \text{ T}$ を仮定してみると、実験データは、**Fig.11**に示した通り H_{c2} と比較した弱磁場領域でd-波を支持するような結果を与えている。図の実線はVolovicの式にデータをフィットしたものであるが、 $k = 0.8$ 程度となり定量的にも許される範囲内であると思われる。この解析は、前節で議論した残留 γ_{res} の扱いによって多少、不定性が出てくる。例えば零磁場下での試料内部の乱れに起因する γ_{res} が、磁場印加に伴って誘起されるノード近辺での状態密度と同様の対破壊効果によって起こると考え、残留 γ_{res} を与えるのと同程度の仮想磁場 H^* を導入し、 $\gamma \sim A \times (H + H^*)^{1/2}$ の形で解析した場合を**Fig.11**の破線のカーブで示す。さらに残留 γ_{res} が完全に不純物相による物だとして $\gamma(H) - \gamma_{\text{res}}$ を磁場の関数としてプロッ

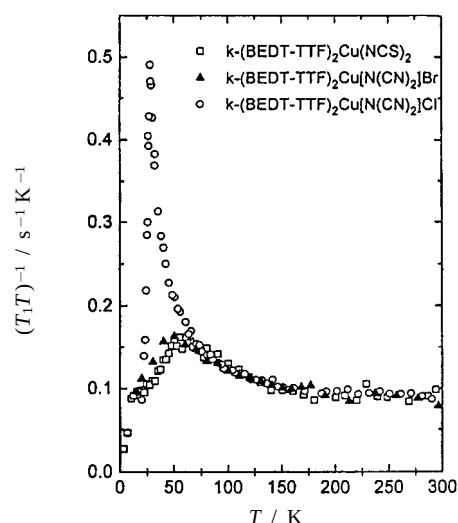


Fig.12 $(T_1T)^{-1}$ as a function of temperature for κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br, κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl and κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ salts.¹⁵⁾

トした場合の解析を挿入図に示す。両結果とも、定性的には $H^{1/2}$ の磁場依存性を十分に支持できるカーブを与えている。前節の温度変化の実験結果と相補的なかたちで、この物質のd-波の超伝導特性を強く示唆するものである。

6. 熱容量以外の実験

ここまで、主として温度変化、磁場変化に着目し、この系の熱容量測定の結果を議論してきた。その結果、① 極低温領域で $C_{\text{el}} \sim T^2$ の温度変化をする項が存在する、② バルクの超伝導状態が出る良質な試料の中でも、有限の電子熱容量係数 γ が約6-10 %程度残る、③ 磁場中での $\gamma(H)$ が特に弱磁場領域で $H^{1/2}$ に近い変化をする、という三つの論点から、この系のd-波超伝導の可能性を指摘して来た。こうした、熱容量測定と並行するかたちでいくつかの他の物性測定手法によってこの問題は議論されている。その中で最近、最も注目されているのは、BEDT-TTF (**Fig.2**)分子の中心にある二重結合を形成する炭素原子を ^{13}C で置換し、HOMOの電子密度に中心的に寄与している位置にある炭素の原子核を用いて行われたNMRの結果である。 ^{13}C の T_1 の測定結果によると**Fig.12**に示した様に、 T_c 以上に非常におおきな反強磁性的なスピン揺らぎが存在しこの物質は強い電子相関を示す事がわかる。¹⁵⁾ 超伝導状態では通常のBCS型の超伝導体と異なり T_c 直下にコヒーレンスピークがなく、 T_c 以下で温度のべき乗の振る舞いをする。**Fig.13**の点線は T^3 のラインであり実験データをかなり良く再現する。実は、ほぼ同時期にイリノイ大 (アメリカ)、パリ南大

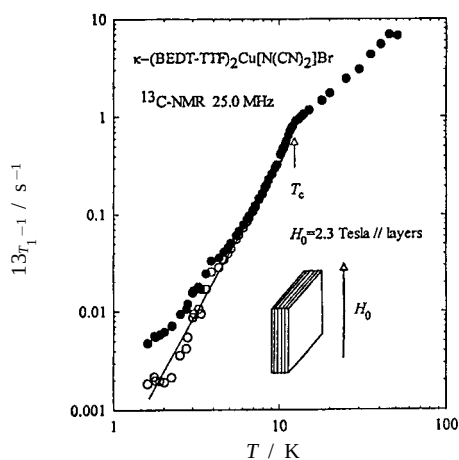


Fig.13 ^{13}C nuclear spin-lattice relaxation rate of κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br in the superconductive state.⁸⁾

(フランス)のグループで同様の測定がなされ全く同じ結果が得られておりd-波超伝導の可能性が強く示唆されており、⁸⁾ 熱的な実験と良く一致している。その他、最近では、STMによるトンネル分光測定、¹⁶⁾ 極低温熱伝導率測定¹⁷⁾や高感度磁場侵入長の測定¹⁸⁾からもd-波超伝導を支持する結果が得られている。

7. おわりに

BEDT-TTF系の有機超伝導体のうちで、最も高い超伝導転移温度をもつ物質群の中の代表的な物質である κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br塩について熱容量測定の結果から、異方的なd-波超伝導が実現されている可能性を指摘した。同様に10 K級の超伝導体である κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂塩でも定性的に同じ傾向が見られており、その結果は文献19に報告している。この系は、二次元性が極めて強い結晶構造であり、その面内でのBEDT-TTF分子の強い二量体構造によって強い電子相関が発現する事が知られている事は既に述べた。他のBEDT-TTF系超伝導体と比較して、 T_c が増大する原因は、この強い電子相関効果と関係したものである事が推察される。このような電子相関、d-波超伝導の描像が、 β -(BEDT-TTF)₂AuI₂、 β -(BEDT-TTF)₂I₃などの $T_c \sim 3\text{--}5\text{ K}$ 程度の中級クラスや、 $T_c \sim 1.0\text{ K}$ 程度の有機超伝導体に関してどの程度普遍的に成り立つものであるのか興味深い。その意味でも、有機超伝導体の物質群をより精密な熱力学的測定によってある程度系統的に調べ議論を進めて行く事が肝要であろうと思われる。また、ここで報告した物質に関しても、d-波超伝導が確定している訳ではなく、超伝導転移に関する熱容量のピークを、より高温領域で解析

するとBCS的に見えるとの報告もある。²⁰⁾ 試料依存性まで含めてより多角的な追求が必要なようである。

ここでは、有機伝導性固体の電子物性に関する熱力学的な研究の一側面として超伝導に関する実験を紹介させて頂いたが、BEDT-TTF分子を主体とした物質系でさらに興味のある電子相関効果の発現形態が最近いろいろなかたちで明らかになっている。そこでも、熱的な測定は重要な情報を提供している。それらの問題については別の機会に述べさせて頂きたいと思う。

謝 辞

本研究の主要な部分は、東京大学工学系研究科の鹿野田一司教授との共同研究である。特に、**Figs.12,13**に示したNMRのデータは同先生のグループから提供して頂いたものである。また、熱容量の実験は、分子科学研究所、分子物質開発研究センターの希釈冷凍装置、10 T超伝導磁石を用いて行われた。これらの装置の使用に関して援助を頂いた、同研究所の小林速男教授、加藤清則氏、酒井雅弘氏に深く感謝いたします。最後に、本稿執筆を勧めて頂いた大阪大学、分子熱力学研究センターの但徂道夫教授、齋藤一弥助教授にお礼申し上げます。

文 献

- 1) 低次元導体—有機導体の多彩な物理と密度波— 鹿児島誠一編 裳華房, 大学院物性物理学1 量子物性 第3章 鹿児島誠一著, "有機導体の低次元電子", 講談社; Organic Superconductors (2nd edition), T. Ishiguro, K. Yamaji, and G. Saito, Springer (1998).
- 2) Y. Nakazawa and K. Kanoda, *Phys. Rev. B* **55**, R8670 (1997).
- 3) D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, and K. Bechgard, *J. Phys. (Paris)* **41**, 98 (1980).
- 4) J. E. Schirber, D. L. Overmyer, K. D. Carlson, J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, H. A. Charlier, B. J. Love, D. M. Watkins, and G. A. Yaconi, *Phys. Rev. B* **44**, 4666 (1991).
- 5) 鹿野田一司, 固体物理 **30**, 240 (1995); 日本物理学会誌 **54**, 107 (1999).
- 6) K. Kanoda, K. Akiba, K. Suzuki, T. Takahashi, and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1271(1990).
- 7) D. R. Harshman, R. N. Kleiman, R. C. Haddon, S. V. Chichester-Hicks, M. L. Kaplan, L. W. Rupp Jr., T. Pfiz, D. L. Williams, and D. B. Mitzi, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1293 (1990); L. P. Le, G. M. Luke, B. J. Sternlieb, W. D. Wu, Y. J. Uemura, J. H. Brewer, T. M. Riseman, C. E. Strorich, G. Saito, H. Yamochi, H. H. Wang, A. M. Kini, K. D. Carlson,

- and J. M. Williams, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1923 (1992).
- 8) H. Mayaffre, P. Wzietek, D. Jérôme, C. Lenoir, and P. Batail, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4122 (1995); S. M. De Soto, C. P. Slichter, A. M. Kini, H. H. Wang, U. Geiser, and J. M. Williams, *Phys. Rev. B* **52**, 10364 (1995); K. Kanoda, K. Miyagawa, A. Kawamoto, and Y. Nakazawa, *Phys. Rev. B* **54**, 76 (1996).
 - 9) J. E. Graebner, R. C. Haddon, S. V. Chichester, and S. H. Glarum, *Phys. Rev. B* **41**, 4808 (1990); B. Andraka, C. S. Jee, J. S. Kim, G. R. Stewart, K. D. Carlson, H. H. Wang, A. V. S. Crough, A. M. Kini, J. M. Williams, *Solid State Commun.* **79**, 57 (1991).
 - 10) M. Tinkham, "Introduction to superconductivity (2nd edition)", McGraw-Hill, 1996.
 - 11) Y. Nakazawa, A. Kawamoto, and K. Kanoda, *Phys. Rev. B* **52**, 12890 (1995).
 - 12) G. E. Volovic, *JETP Lett.* **58**, 469(1993).
 - 13) K. Maki and M. T. Beal-Monod, *Phys. Lett. A* **208**, 365 (1995).
 - 14) A. Junod, Chapter.2 "Specific Heat of High Temperature Superconductors: A Review" in "Physical Properties of High Temperature Superconductors II", edited by D. M. Ginsberg, World Scientific (1990).
 - 15) A. Kawamoto, K. Miyagawa, Y. Nakazawa, and K. Kanoda, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3455 (1995); *Phys. Rev. B* **52**, 15522 (1995).
 - 16) K. Ichimura, T. Arai, K. Nomura, S. Takasaki, J. Yamada, S. Nakatsuji, and H. Anzai, *Physica C* **282-287**, 1895 (1997); *J. Superconductivity* **12**, 519 (1999).
 - 17) S. Belin, K. Behnia, and A. Deluzet, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4728 (1998).
 - 18) A. Carrington, I. J. Bonalde, R. Prozorov, R. W. Ginnetta, A. M. Kini, J. Schlueter, H. H. Wang, U. Geiser, and J. M. Williams, *Phys. Rev. Lett.*

83, 4172 (1999).

- 19) Y. Nakazawa and K. Kanoda, *Physica C* **282-287**, 1897 (1997); *Synthetic Metals* **85**, 1563 (1997).
- 20) H. Elsinger, J. Wosnitza, S. Wanka, H. Hagel, D. Schweitzer, and W. Strunz, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 6098 (2000).

要 旨

有機分子から形成される超伝導体, κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br 塩の極低温領域での熱容量測定を熱緩和法により行い, この系の超伝導状態中での準粒子励起について研究を行った。実験には単結晶試料1pieceを用い, 1 K以下の極低温領域で, 温度に比例する項、温度の二乗に比例する項が存在する事がわかった。この事は, 超伝導ギャップがBCS理論などと言われる様な等方的なものではなく, 特定の方向に零ノードを持っている事を示している。磁場を電気伝導面に垂直にかけた場合の電子熱容量係数 γ の回復も, H の1/2乗の立ち上がりを見せ, ノードの存在と矛盾なく理解出来る。この実験から, この物質の超伝導は, 通常のBCSタイプのものではなくd-波の対称性を持った物であることが強く示唆される。

中澤康浩 Yasuhiro Nakazawa
大阪大学分子熱力学研究センター,
Research Center for Molecular Thermodynamics, Osaka Univ., TEL. 06-6850-5524, FAX. 06-6850-5526, e-mail: nakazawa@chem.sci.osaka-u.ac.jp
研究テーマ: 有機伝導体の電子物性, 極低温固体物性
趣味: スポーツ観戦