
(TMTTF)₂Brの磁気秩序状態の¹³C-NMR (河本グループ : 廣瀬、劉)

オフサイトクーロン反発による電荷秩序を示す有機伝導体の研究は、近年、活発に研究されている。その中で (TMTTF)₂Br 塩は、電荷秩序相と磁気秩序相が隣接してその関連性に注目が集まっている。過去、NMRをはじめ測定がおこなわれているが、その磁気構造は、決定されていない。我々は片側置換¹³C-NMRを用いて、超微細結合テンソルを決定して、磁気秩序状態でのNMRを解析することで磁気構造を明らかにすることができた。その結果、UP,DOWNの磁気モーメントを持つサイトの他、ほとんど内部磁場のないサイトが存在することがあきらかになり、磁気構造が整合した密度波であると結論することができた。この結果は、劉らにより、物理学会、Hiroseにより ISCOM2011で発表された。また、この物質は、圧力をかけることにより、磁気相が整合から非整合に変化する可能性が示唆されている。そこで、この変化の詳細を調べるために(TMTTF)₂Brの圧力下の¹³C-NMRの研究が進行中である。

(TMTSF)₂PF₆の¹³C-NMR (河本グループ : 木村、永田)

(TMTSF)₂PF₆は、世界で最初に発見された有機超伝導体であり、現在まで30年にわたり詳細に研究されている物質である。NMRの立場からは、超微細結合定数の小さい¹Hか、逆に超微細結合定数が大きくまた、結晶内に4つの非等価なサイトをもつ⁷⁷Seによる測定が主であった。¹³C核は、超微細結合定数がある程度の値を持ちFT-NMRが使えることで精密な波形解析や緩和時間の解析できるプローブである。しかし、合成のむずかしさから過去¹³C-NMRの研究例は少なくまた、同位体置換も10%程度のエンリッチ度に限定されていた。そこで昨年度、中心のC=C結合の片側のみを¹³Cに置換する合成ルートの開拓に成功した。近年、この物質の圧力下の超伝導に関して、転移直上での非フェルミ流体的(NFL)挙動と超伝導との関連性が指摘されている。そこで、圧力下でこの物質の¹³C-NMRを行うことにより、NFLからFLに変化する圧力が、超伝導が消失する圧力と一致することをみいだした。これは、超伝導のメカニズムにSDW揺らぎが関与していることの実験的証拠で、この内容をKimuraによりPRBに発表した。同結果は、ISCOM2011で、Kimuraらにより公表され発表直後にかかわらず同学会の(TMTSF)₂PF₆の超伝導のメカニズムの研究で引用された。また常圧低温のSDW状態に関する実験で、三沢らによりみいだされた、部分的な整合SDW領域の発生、ディスコメンシュレート構造を確固たるものとするため永田により4 K以下での測定が現在、進行中である。

κ-(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ のスローダイナミクスの¹³C-NMR (河本グループ : 桑田、松本、加藤)

この物質は、30 K 以上では、電気伝導やNMRに異常な振る舞いが観測されているが、我々は、kHz程度の低周波揺らぎを観測するT₂を用いてこの領域の電子状態を調べた。その結果、分子の外側にあるエチレン基の運動が凍結される温度でT₂による線幅増大を観測した。これは、格子振動だけでなく、分子内振動であるエチレン基の運動が、電子系の散乱メカニズムになっていることを示す最初の実験データであり、電気伝導が、この温度付近から急激に高くなるという異常を原因であることを突き止めた。この内容は、Kuwataにより、PRBで発表された。さらに、この半導体的挙動は、放射線照射で抑制され金属的

挙動に変化する。欠陥の導入が、金属性を強めるという奇妙な現象も、放射線照射がエチレン基の運動に変化をもたらしたと考えると理解することが可能である。そこで、放射線照射試料での ^{13}C -NMRの測定を行い結果を非照射試料のものと比較した。その結果、放射線照射で T_2 による線幅増大のサイト依存性の減少を見出し、エチレン基の運動と、電子系のカップリングを弱めることを明らかにした。このエチレン基の伝導性の影響は、 κ -(BEDT-TTF) $_2$ X塩の電子状態の理解に必要な情報をあたえるものである。この結果は、日本物理学会で松本、加藤らにより発表され、現在、論文を投稿中である。

α -(BEDT-TTF) $_2$ MHg(SCN) $_4$ の ^{13}C -NMR (河本グループ：野田、井原)

α -(BEDT-TTF) $_2$ MHg(SCN) $_4$ (M=Rb,K)は、一次元的なFermi面をもつ有機伝導体で、低温で伝導性、磁性に異常をしめすが、一次元的なFermi面の存在より、この異常が、密度波の発生による相転移であると理解されている。しかしX線等の研究からは、この異常が、通常の密度波によるものとは異なることが指摘されている。また他方、振動分光や、過去の我々のグループの研究から、低温での反転対称の破れが報告されている。この2つの現象を結びつける実験データが存在せず、 α -(BEDT-TTF) $_2$ MHg(SCN) $_4$ (M=Rb,K)の電子状態は、現在でもきちんと理解されている状況ではない。野田は反転対称の破れが、顕著に表れるサイトでの ^{13}C -NMRを詳細に調べることにより、このサイトでの線幅とDWに関連するX線サテライトピークが、同じ温度挙動をすることを発見した。このことは、DWと対称性の破れが、関連していることを示す初めての実験データであり、この結果は次年度の日本物理学会で野田により発表する予定である。

β'' -(BEDT-TTF) $_4$ [(H $_3$ O)Ga(C $_2$ O $_4$) $_3$] · C $_6$ H $_5$ NO $_2$ の電荷秩序と超伝導の研究 (河本グループ：関、井原)

磁気秩序相近傍で実現する超伝導は、その発現機構に強い電子間相互作用が関わっていると考えられており盛んに研究が行われている。一方で、BEDT-TTF分子を基本構造に持つ有機伝導体の中には、上で述べた α 型に代表されるように電荷秩序相の近傍で超伝導状態が実現している例が多数ある。磁気秩序近傍の超伝導との類推から、電荷秩序近傍の超伝導も強い電子相関が引き起こしている可能性があり興味深い。有機超伝導体 β'' -(BEDT-TTF) $_4$ [(H $_3$ O)Ga(C $_2$ O $_4$) $_3$] · C $_6$ H $_5$ NO $_2$ は100 Kで電荷異常が起こっていることがラマン分光により明らかにされており、9.5 K以下に現れるこの物質の超伝導も強い電子相関により引き起こされている可能性がある。また、この物質は30 Tを超える非常に高い上部臨界磁場を持っており、強磁場下での超伝導状態も興味深い。本年度はまず、片側 ^{13}C 置換BEDT-TTFを使って育成した β'' -(BEDT-TTF) $_4$ [(H $_3$ O)Ga(C $_2$ O $_4$) $_3$] · C $_6$ H $_5$ NO $_2$ 単結晶を用いて9 Tまでの低磁場で ^{13}C NMR測定を行った。低温までナイトシフト、核スピン格子緩和率を測定し、クーパー対がスピン1重項状態を取っていること、超伝導転移直上の12 K程度で2回目の電荷異常が起こっていること、さらにこの2回目の電荷異常温度では磁気揺らぎが増大していることを明らかにした。これらの結果は関により日本物理学会2011年秋季大会、第67回年次大会で発表した。また、これらの結果をまとめた論文は現在投稿中である。スピン1重項超伝導状態が実現していることから、強磁場ではFFLO状態など奇妙な超伝導状態が実現している可能性があるため、今後は強磁場共同利用施設を利用し、強磁場下での超伝導状態の性質を微視的観点から明らかにしていく予定である。

重い電子系物質SmOs $_4$ Sb $_{12}$ 単結晶における Sb-NMR測定 (河本グループ：藤井、井原)

充填スクッテルダイトSmOs₄Sb₁₂は800 mJ/mol・K²を超える大きなゾンマーフェルト係数が報告されており、重い電子状態が実現していると考えられている。しかしながら、大きなゾンマーフェルト係数が磁場により抑制されないことから、Ce系に代表される従来の重い電子状態とは異なる機構が存在する可能性が議論されている。また、充填スクッテルダイトは希土類イオンを囲むプニクトゲンが大きなケージを作っており、ラットリングと呼ばれる局所格子振動が物性に重要な影響を与えていると考えられている。今回は柳澤らにより育成されたSmOs₄Sb₁₂単結晶を用いてSb NMRを行い、微視的観点から磁場中での性質を明らかにすることを試みた。今回の研究では3 T以上の磁場中では20 K以下で磁気異常が起こっていることが明らかになった。これまでにこの物質ではっきりとした磁気異常が起こっていることを示した例はなく、この結果が磁場中での物性を理解する鍵になる可能性がある。今後はさらに低磁場での測定を計画している。これらの結果は井原が日本物理学会で発表した。

擬一次元有機導体 (TMTTF)₂X の電子状態 (松永グループ)

擬一次元有機導体 (TMTTF)₂X の電子状態 (松永グループ)

擬一次元有機導体 (TMTTF)₂X (X= PF₆, AsF₆, SbF₆, TaF₆) は、常圧下では 100~200 K 付近で電荷局在となり、低温で電荷秩序 (CO) 相になることが知られている。アニオンの大きさの小さい PF₆, AsF₆ 塩ではスピンパイエルス (SP) 相、アニオンの大きい SbF₆, TaF₆ 塩では反強磁性 (AF) 相が基底状態となることが知られており、アニオンの大きさの違いによる化学圧の違いが基底状態の異なる原因であることが指摘されている。(TMTTF)₂X は加圧することによりAF相、不整合スピン密度波 (SDW) 相、超伝導相と基底状態が移り変わり、CO 相と基底状態の関係、不整合 SDW 相内での多相構造、磁場誘起 SDW 相の有無など多く興味深い現象が指摘されている。不整合 SDW 相内での多相構造の電子状態を解明するために静水圧下の (TMTTF)₂PF₆ の不整合 SDW 相において、非線形電気伝導の測定をおこない、SDWのスライディングのダイナミクスを調べた。その結果、SDW 転移温度 TSDW 以下の温度での電流電圧特性において、電場の増加とともに明確なしきい電場 ET を伴った鋭い伝導度の増大が観測され、ピン止めをはずしたSDWのスライディングが確認された。スライディングの静止摩擦に相当するETの温度依存は 0.3TSDW 近傍の温度でピーク構造を示し、これより低温では急激に減少した。これに対してスライディングの動摩擦に相当する微分余剰伝導度は、高温域から 0.3TSDW に向けて減少し、0.3TSDW 以下では急激に上昇した。これらの温度依存の振る舞いから、NMR 緩和率より示唆される 0.3TSDW でのサブフェーズ転移においてSDW スライディングのダイナミクスが大きく変ることが明らかになった。このことは (TMTTF)₂X の SDW 相において示唆されている高温域での電荷密度波との共存が、SDWのスライディングのダイナミクスに重要な役割を果たしている可能性を示すものであり、これが 1 次元性の強い効果であると理解された。CO 相と基底状態の関係解明するために、(TMTTF)₂TaF₆ の電気抵抗、誘電率、赤外分光の測定を行った。その結果、(TMTTF)₂TaF₆ は177K において電気抵抗のキंक構造および誘電率の発散的な増大が観測され、(TMTTF)₂TaF₆ の CO 転移温度 TCO が177K であることがわかった。さらに、赤外分光測定により (TMTTF)₂TaF₆ の電荷不均衡の割合 Δpは 0.30 と見積もられた。以前報告した TCO が 100K である (TMTTF)₂AsF₆ では Δpが 0.17 であり、CO転移温度が高いほどCO 相の電荷不均衡の割合が大きくなることがわかった。又、低温でのSP 相やAF 相への転移において両塩ともに電荷不均衡の割合がほとんど変化しなかった。このことから、TCO や Δpは電子系の相関や 1 次元性の強さにより決まっていると考えられる。本研究における赤外分光の測定は分子科学研究所の薬師久弥氏及び山本薫氏との共同利用により進めている。

アニオン秩序化による超格子構造と量子干渉効果 (松永グループ)

擬一次元有機導体 $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ はアニオンが正八面体構造をもつ対称アニオンの場合、約 12 K で金属相から SDW 相へ転移し、加圧すると超伝導相が基底状態となる。この超伝導相に c^* 軸方向に磁場を加えるとホール抵抗が量子化 $\rho_{xy} = h/(2Ne^2)$ ($N = \dots, 3, 2, 1, 0$) された磁場誘起 SDW (FISDW) 相が現れる。アニオンが非対称アニオンの場合、アニオンは結晶中では二つの安定な配向をもち、anion ordering 温度 (TAO) で配向秩序転移をおこす。このアニオンの配列が基底状態に大きな影響を与えることが知られている。非対称アニオン $\text{X} = \text{ReO}_4^-$ の場合、 ReO_4^- アニオンは常圧では 180 K 付近で波数 $(1/2, 1/2, 1/2)$ の周期で秩序化し絶縁化するが、0.8 GPa 以上の圧力下においては 160 K 付近で波数 $(0, 1/2, 1/2)$ の周期でアニオンが秩序化し低温まで金属状態を保つ。この状態において c^* 軸方向に磁場をかけると FISDW 相に逐次相転移をする。この時、金属相及び FISDW 相においてシュブニコフ・ド・ハース効果と似た小周期振動と呼ばれる磁気抵抗の振動を起こすことが知られている。小周期振動の振動数の圧力依存性を調べた結果、1.0 GPa までの圧力下では小周期振動の振動数はほぼ 320 T であった。一方、1.2 GPa 以上では小周期振動の振動数が連続的に増大し 1.6 GPa でおよそ 360 T まで増大した。また、少周期振動の振幅は低温になればなるほど、また高磁場になればなるほど増大した。金属領域における小周期振動は一見シュブニコフ・ド・ハース振動とよく似ているが、 $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ のフェルミ面に閉じた軌道がない。開いたフェルミ面においてはマグネチックブレークダウンによる干渉効果が抵抗振動の起源の一つになることが知られている (Stark 量子干渉効果)。解析の結果、金属領域における $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ の小周期振動の振幅の磁場・温度依存性は Stark 量子干渉効果で大変よく説明できるとがわかった。小周期振動は同周期・同位相で FISDW 相においても観測されており、FISDW 相における起源に関しては今後さらなる研究が必要である。本研究における高磁場の抵抗測定は東北大金研の佐々木孝彦氏との共同利用により進めている。

κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br の STM 分光 (松永グループ)

強相関電子系を示唆する相関を持つ有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF) $_2\text{X}$ の系では、スピン揺らぎに基づく超伝導発現メカニズムが有力であると考えられている。このメカニズムを明らかにするため、超伝導ギャップの対称性の決定を目的とし、STM を用いたトンネル分光 (STS) 測定を継続して行った。これまでに、電子相関の比較的弱いと考えられる κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ から徐々に電子相関を強くした κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br 及びこれを部分重水素化した κ -(BEDT-TTF-d[2,2]) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br (以下 d[2,2]) までで、d-波超伝導ギャップが確認され、そのノードは a^* および c^* 軸から $\pi/4$ の方向にあることが解っている。これは dx^2-y^2 -波対称性に対応し、スピン揺らぎに基づくメカニズムにおいて電子相関が比較的弱い場合として理解される。一方、このメカニズムからは、電子相関が大きい領域で異方的超伝導のノードの方向が d_{xy} -波対称性に変化することが予想されることから、上の物質に比べてさらに電子相関が強いと考えられる d[3,3] においてノードの方向を重点的に調べた。d[3,3] において試料側面での角度分解 STS 測定を詳細に行い、ほぼ $a^* \pm c^*$ にノードを持つ dx^2-y^2 -波対称性であることを明らかにした。さらに、ノードを伴う異方的超伝導の証拠とされる zero bias conductance peak (ZBCP) もこれらの側面で観測され、このノードの方向が正しいことも確認された。この結果は、 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ 、 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br、d[2,2]、d[3,3] の順に電子相関が強くなりモット絶縁体相に近づくが、いずれも dx^2-y^2 -波対称性の実現し、分子のダイマリゼーションが小さく電子相関が比較的弱い場合のスピン揺らぎから期待される異方性に対応することが解った。一方で、d[3,3] では、同一試料での 2 側面での測定に成功し、これらの角度依存のデータの詳細な解析から、 dx^2-y^2 -波対称性ではあるものの、ノードの方向が c^* 軸方向に少し回転している可能性も示唆された。このことは、電子相関の増加に伴う

dxy-波対称性への変化の前駆現象と考えることもできる。今後、さらにこの振る舞いを明らかにしていく予定である。さらにこれらの物質よりもさらに電子相関が強いと考えられるd[4,2]やd[4,3]での測定も不可欠であると考え、試料作成を準備している。電子相関を連続的に制御できる κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]BrのBrをClで一部置換した混晶体での測定も準備している。

有機超伝導体 λ -(BETS)₂GaCl₄のSTM分光 (松永グループ)

新しい有機超伝導体である λ -(BETS)₂GaCl₄は、 κ -(BEDT-TTF)₂Xと異なり超伝導相に隣り合う相は非磁性の絶縁体であることから、 κ -(BEDT-TTF)₂Xと異なる超伝導発現のメカニズムが期待される。この物質の陰イオンGaCl₄⁻を置換した λ -(BETS)₂FeCl₄は磁場誘起超伝導が観測されることで注目を集め多くの研究が行われてきたが、超伝導自体のメカニズムは未解明である。この物質は結晶が極めて小さく測定が難しいが、角度分解STM分光測定を行い、側面においても超伝導ギャップを得た。まず伝導面と推測される面でのスペクトルは、V-型のギャップ構造を示し、 κ -(BEDT-TTF)₂Xと同様にd-波の異方性を持つ超伝導体であることが解った。一方、a*軸方向のSTM分光で得られたスペクトルは、d-波のノード方向のスペクトルとして理解され、この超伝導はa*軸とc*軸にノードを持つdxy-波対称性であることが示唆される。このことは、上の κ -(BEDT-TTF)₂Xとノードの向きが最初から異なっていることを意味し、その発現メカニズムに関連して興味深い。すなわち、分子の配列が κ -型と λ -型で異なることから、この配列にも超伝導メカニズムが関わっていることを示唆し、有機超伝導の理解に重要な情報を与えていると考えられる。本研究における λ -(BETS)₂GaCl₄の単結晶試料は、日大文理の小林昭子、小林速男教授から提供していただいた。

カイラル超伝導体におけるトポロジカル量子現象 (松永グループ)

Sr₂RuO₄はスピン三重項(S=1)及びカイラルp波(L=1)が実現していると示唆される超伝導体であり、クーパ対の内部自由度によって半整数量子渦、カイラルエッジ電流やスピンの流、ゼロ磁場での量子ホール効果などの新奇量子現象が期待されている。しかし、これまでこれらの実験報告は少ない。私たちはこの原因が試料サイズとドメインサイズの関係にあると考えている。mmサイズの試料ではマルチドメイン構造を形成するために、上記の現象が平均化されるために観測できていないのではないだろうか。よって、数 μ mとされる単一ドメインサイズのSr₂RuO₄における物性実験が重要である。カイラル超伝導体におけるトポロジカルな量子現象の解明を目的として、カイラル単一ドメインサイズのSr₂RuO₄において電子輸送測定を行った。電子ビームリソグラフィにより6端子電極を取り付けた試料を用いて、縦方向及びホール方向の電気抵抗測定を重点的に行った。これまでの研究により超伝導状態にある単一ドメインサイズSr₂RuO₄において、電圧Vが電流Iに対して偶関数となることを明らかにした。新しい別の試料でもパリティの破れたI-V特性が観測された。c軸に平行な方向に磁場を掃引した時のホール電圧を測定し、 ± 1000 Gの間でカイラル超伝導由来による電圧変化が観測された。実験結果に量子抵抗($\sim h/e^2$)が現れる可能性があるが、今回の測定結果は面抵抗で数十 Ω 程度であった。量子ホール抵抗とその係数値に注目して、今後も測定を継続していく予定である。また、電流端子と電圧端子を一般的な配置と入れ替えて測定すると、パリティの破れたI-V特性は保たれたまま、その曲線の形は異なることがわかった。試料のサイズが小さいため非局所伝導の影響が現れていると考えられる。様々な電極配置での測定を行い、その影響を調べる必要がある。

NbSe₂薄膜単結晶の基底状態 (松永グループ)

擬2次元導体NbSe₂はT=38Kで電荷密度波転移、T=7.2Kで超伝導転移することが知られている。では層間相互作用のない単層にした場合、その基底状態はどうなるだろうか。例えばKosterlitz-Thouless転移の観測などが期待される。μm・nmサイズのNbSe₂をそれぞれSiO₂/Si基板上に取り出すことに成功した。走査型電子顕微鏡で観察したところ、基板上のNbSe₂には層毎に分かれているステップ構造や“しわ”による曲率をもった構造が部分的にできていることを見つけた。この観察した試料(20μm×8μm×0.02μm)の同一面内や層間の電気抵抗を測定するために合計10本の電極を設計し、電子ビームリソグラフィーにより電極作製を行った。電極の選び方によっては単層のみを測定できる可能性があった。室温で試料に導通があることを確認し、室温から4.2Kまで電気抵抗測定を行った。しかし、冷却中の導通の問題から低温での測定結果を得るには至らなかった。今後も電子輸送測定を継続して行うとともに、単層NbSe₂を作成し、STM/STS測定を行う予定である。