

---

## $\lambda$ -(BEDT-STF)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>の<sup>13</sup>C-NMR (河本グループ : 齋藤)

---

FFLOなど新奇超伝導現象が示唆される $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>の弱圧側に位置する $\lambda$ -(BEDT-STF)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>に対して<sup>13</sup>C-NMRを用いてその電子状態を調べた。南館らの先行研究でこの塩では加圧により超伝導が発現するが、常圧では磁気秩序を示さない。しかし、我々は、低温で磁気秩序を示さないがNMRの緩和時間が低温に向けて増大することを発見した。このことは、超伝導に隣接する絶縁体相での強い磁気揺らぎの存在をしめており、この系の超伝導発現のメカニズムへの磁気揺らぎの寄与を示唆するものである。この内容を夏に米国で開催されたゴードン会議で発表し現在、論文を執筆中である。

---

## $\lambda$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>の<sup>1</sup>H-NMR (河本グループ : 内山、齋藤)

---

上記の $\lambda$ -(BEDT-STF)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>のさらに弱圧側に存在しESRより磁気秩序の可能性が示唆される $\lambda$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>のNMRを計画した、試料は、東大物性研の森初果教授より提供された試料を用いて<sup>1</sup>H-NMRを行った現時点では、低温まで磁気秩序に特徴的な緩和率の発散やスペクトルの分裂が観測されていない。この結果を、プサン国際大学でのシンポジウムで内山が発表した。しかし、試料以外の<sup>1</sup>H信号が存在することから<sup>13</sup>C-NMRでの測定を行い磁気秩序の有無や詳細な電子状態に関する議論をする予定である。 $\lambda$ -(BEDT-STF)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>の大型単結晶の合成に齋藤がすでに成功しており、<sup>13</sup>Cエンリッチ分子を用いた測定試料の合成を試みている段階である。

---

## $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>の<sup>13</sup>C置換体の合成 (河本グループ : 小林)

---

FFLOなど新奇超伝導現象が示唆される $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>のNMR研究は<sup>77</sup>Seや<sup>1</sup>H-NMRを用いて研究されてきた。しかし、結晶内に多くのサイトが存在すること、超微細結合定数が<sup>1</sup>Hでは小さいなど問題点が存在した。そこでBETS分子の<sup>13</sup>C置換を試みた。出発原料のトリホスゲンの<sup>13</sup>C置換体が存在しないためジメチル炭酸の<sup>13</sup>C置換体の塩素化によりトリホスゲンを合成し、15%程度の<sup>13</sup>C置換ケトン体をエンリッチしていないケトン体をカップリングすることにより26%の中心C=C結合の片側をエンリッチしたBETS分子の合成に成功した。単結晶でのNMRを行うため大型単結晶の育成も完了し現在NMR測定を行っている段階である。

---

## ハイブリッドマグネットを用いた $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Brの超強磁場NMR実験 (河本グループ : 二見)

---

結晶中の局在スピンと伝導電子との交換相互作用が外部磁場を打ち消すことにより超伝導が発現する、磁場誘起超伝導の可能性が議論されている有機超伝導体 $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Brについて、これまでに東北大学・金属材料研究所の20 T無冷媒磁石を利用したNMR実験を含む19 TまでのNMR実験を行い、高磁場中では鉄スピンの揺らぎが強く抑制されていることを明らかにしてきた(投稿中)。鉄スピンの揺らぎ

を抑制することにより、その背景にあるn電子状態が観測できるようになり、実はn電子系も通常のフェルミ液体状態にあるのではなく、10 K程度で異常を示していることがわかってきた。そこで、さらに強磁場中で完全に鉄スピンの寄与を抑制するため、東北大学・金属材料研究所の28 Tハイブリッドマグネットを利用した超強磁場NMR実験を試みた。測定時間の制約が厳しいハイブリッドマグネットを利用した実験では信号・ノイズ比を最適化し、短時間で測定を行う必要がある。今回はステップングモータを使って常にRF共振器を最適に調節する装置を開発し、実際にそれを利用して実験を行った。これにより微小な単結晶からのNMR信号を捉えることに成功し、その信号を使った核スピン格子緩和率の測定にも成功した。これほど小さな結晶でのNMR実験は今回の測定が初めてであり、今回の実験が成功したことにより国内における強磁場NMR実験の適用範囲を大きく広げた。

---

## 一軸圧力下NMR測定による $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MHg(SCN)<sub>4</sub>の研究 (河本グループ : 大沼)

---

電荷秩序相に隣接して超伝導相が出現する $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MHg(SCN)<sub>4</sub>は一軸性圧力を印加することで電子状態を制御することが出来る。特に、M = NH<sub>4</sub>塩は常圧下ではおよそ1 Kで超伝導に転移する超伝導体であるが、一軸性圧力下では転移温度が飛躍的に上昇し、7 Kに達することが電気抵抗測定から明らかにされている。我々は一連の物質群についてNMR分光法の特徴を活かすことで3つある結晶学的に非等価なBEDT-TTF分子サイト上の局所状態密度を選択的に測定し、電荷秩序相近傍における局所状態密度の空間的分布構造を調べることで、電荷秩序相の起源、および新たな超伝導発現機構の可能性について研究している。これまでの研究で一軸圧力下NMR測定を行う準備が整ったので、今年度は実際に圧力を印加し、NMR測定を行った。その結果、まず一軸圧力下でマイスナー効果が観測されることを発見し、これまで電気抵抗でしか確認されていなかった超伝導転移を確実なものにした。さらに、NMR分光法によりBEDT-TTF分子サイトごとの局所状態密度を測定し、超伝導発現に最も深く関与している分子サイトを見出した。これらの成果をまとめた論文は現在投稿準備中である。

---

## $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> (河本グループ : 熊谷)

---

$\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>は、クラシカルな有機超伝導体であるが、NMRによる詳細な研究がなされていない系である。また、超高压下で有機物最高のT<sub>c</sub>を示す $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub>のモデル物質であるという理論的予言もある。そこでこの物質の<sup>13</sup>C-NMRを行うために大型単結晶を育成し、昨年度、常圧の低T<sub>c</sub>相の<sup>13</sup>C-NMRを測定し、角度回転NMRから超微細結合テンソルを決定しNMRシフト、緩和率の温度変化を測定してその電子状態を明らかにした。その結果を秋の日本物理学会で報告し、さらに $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub>に対応すると考えられる圧力下の高T<sub>c</sub>状態における<sup>13</sup>C-NMRを測定している段階である。

---

## $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>Oの常圧絶縁体相の研究 (河本グループ : 藁谷)

---

これまで $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Ga(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>について研究を行い超伝導転移のごく近傍に電荷秩序転移が現れることを明らかにしてきた。これにより電荷転移近傍の臨界揺らぎを媒介とした新たな超伝導発現機構の可能性が示唆されるが、これを確かなものにするためには電荷秩序状態の性質を良く調べなければならない。 $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Ga(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>ではすでに電荷転移温度が非常に低温に抑えられているため、電荷秩序状態の研究には適していない。そこで、同じ分子配置を持つ類似物質で常圧では絶縁体的な電気抵抗の温度依存性が報告されている $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>Oに着目した。この塩は圧力下では金属化し、さらに低温で超伝導を示

すことから、常圧絶縁体相が電荷秩序相であるとするならば超伝導相に隣接する電荷秩序状態の研究に最適である。今年度はまず、 $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>Pt(CN)<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O単結晶の育成を行い、NMR測定を行うために十分な大きさの単結晶を得ることに成功した。さらに得られた単結晶に対して常圧でNMR測定を行い、200 K近傍にこれまでには報告が無かった新たな異常があることを発見した。さらにNMRスペクトルの解析からこの異常は電荷秩序転移である可能性が高いことを明らかにした。今後は圧力下NMRを行い、電荷秩序相と超伝導相の境界近傍における電子状態を解明する予定である。

---

## (TMTTF)<sub>2</sub>Brの常圧・低温における磁気状態の 解明 (河本グループ：小堤)

---

擬一次元系有機導体(TMTTF)<sub>2</sub>Brは、常圧では低温で整合スピン密度波状態へ磁気相転移するが、圧力下では秩序ベクトルが変化し非整合スピン密度波状態を取ると考えられていた。しかし、これまでの研究により常圧においてもすでに3 K以下では非整合スピン密度波状態を示している可能性が指摘されていた。以前の研究では、常圧の測定も試料を圧力セルに入れた状態で行っていたため、今年度は圧力セルを使わず、真の常圧で詳細にNMRスペクトルの変化を測定することで低温における磁気構造の変化の有無を調べた。その結果、常圧で測定した場合には低温でNMRスペクトルの変化は観測されないことがわかった。以前に観測されたスペクトルの変化は試料を固定するために使ったエポキシや圧力媒体となる油のために低温でわずかに圧力がかかっていた可能性が考えられる。

---

## BEDT-TTF系有機超伝導体における電荷秩序状 態と超伝導の研究 (河本グループ：井原)

---

これまでに常圧のNMR測定から $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Ga(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>において電荷秩序状態と超伝導状態が隣接し、新奇な超伝導発現機構が存在する可能性を指摘してきた。今年度はこの塩に圧力を印加し、電子状態を変化させることで電荷秩序状態と超伝導状態の関係を明らかにすることを試みた。その結果この塩は3kbar程度の小さな圧力で超伝導が抑制されるが、それと同時に電荷秩序転移も消失していることが明らかになった。超伝導は電荷秩序相内でしか存在しないことから、これらの秩序状態が深く関連していることが示唆された。また、高圧で電荷秩序も超伝導も抑制された後に残った電子状態は従来型のフェルミ液体状態になることを見出した。従来型の超伝導であれば電子相関効果の弱いフェルミ液体状態において超伝導を発現するはずであるため、電荷秩序を引き起こす電子相関効果によりおかしな電子状態が実現した時に超伝導が発現する $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Ga(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>では非従来型の超伝導発現機構が働いている可能性が高いことを明らかにした。

---

## $\kappa$ -(BEDT-TTF-d[n,n])<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Brの STM分光 (松永グループ)

---

2次元伝導を示す有機超伝導体 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Xの系は電子相関とバンド幅の比U/Wをパラメタとした相図で理解され、超伝導は反強磁性絶縁体と隣接して出現することからスピン揺らぎを媒介とする超伝導発現機構が有力とされる。我々はこれまでに角度分解STMを用いて、超伝導ギャップの対称性を調べ、電子相関の比較的弱い領域からdx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>-波対称性が実現していることを明らかにしてきた。この系は部分重水素化した $\kappa$ -(BEDT-TTF-d[n,n])<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Brにおいて置換重水素の数nを変えることにより電子相関を細かく制御できることから、反強磁性相に極めて近いd[3,3]塩で重点的に測定を行い超伝導ギャップを調べてきた。この結果、d[3,3]塩においても電子相関の相対的に弱い $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>や $\kappa$ -(BEDT-TTF-d[0,0])<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Brと同様に主としてdx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>-波対称性が実現していることを明らかにした。同時に、d[3,3]塩ではアンティノードが観測され

る側面において、ノードに相当する超伝導ギャップ構造が同程度の頻度で観測されたことから、同一の結晶に、 $dx^2-y^2$ -波対称性と $dxy$ -波対称性が混在している可能性が明らかになった。この結果は主にFIB加工された面での測定であったことから、本年度は、同様の測定を $d[2,2]$ 塩でも行い特に $as$ -grownの面での測定も加えて調べた。この結果、2つの対称性の混在は比較的電子相関の弱い $d[2,2]$ 塩ですでに生じていることが明らかになった。一方で $d[0,0]$ 塩では2つの対称性は観測されず、 $d[2,2]$ 塩において $as$ -grownの面でこの振る舞いが観測されたことから、電子相関が強い領域での本質的な振る舞いであることが確認された。 $d[2,2]$ 塩や $d[3,3]$ 塩はモット境界近くに位置し、結晶内に超伝導領域と反強磁性絶縁体領域の混在が知られており、反強磁性領域の近傍で部分的に電子相関が強くなり、 $dxy$ -波超伝導が出現したものと理解される。さらに、 $d[2,2]$ 塩において、STM観察を行い2つの超伝導ギャップの混在と超伝導領域のドメイン構造との相関を調べている。

---

## $\lambda$ -(BEDT-STF) $_2$ GaCl $_4$ の電子状態 (松永グループ)

---

$\lambda$ -D $_2$ GaCl $_4$ の有機超伝導体にドナーDを変えた一連の物質 $\lambda$ -(BEDT-TTF) $_2$ GaCl $_4$ 、 $\lambda$ -(BEDT-STF) $_2$ GaCl $_4$ 、 $\lambda$ -(BETS) $_2$ GaCl $_4$ は、 $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Xの系と同様に電子相関とバンド幅の比 $U/W$ をパラメタとした同一の相図で議論できることが明らかになっている。最も低圧側に位置する $\lambda$ -(BEDT-TTF) $_2$ GaCl $_4$ では反強磁性相を基底状態に持ち、圧力の増加とともに高圧側の $\lambda$ -(BETS) $_2$ GaCl $_4$ では超伝導が出現することになる。この結果、この系が $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Xと同様に、反強磁性相と超伝導相が隣接しているかどうかは、超伝導発現のメカニズムとも関係して、きわめて興味深い。この超伝導の隣接相となる $\lambda$ -(BEDT-STF) $_2$ GaCl $_4$ の磁気状態を $^1$ H-NMRにより調べた。NMR線形は、2Kの低温まで反強磁性に対応する線幅の広がりや分裂は観測されず、この物質が常磁性状態にあることが確認されている。これまでにスピン格子緩和率 $T_1^{-1}$ の温度依存性において、低温で増大する振る舞いを観測していたが、さらに1.5Kまでの測定を行い、低温に向けて発散的に増大する振る舞いを観測した。これは、反強磁性転移に伴う臨界揺らぎと考えられ、先行研究で提案されているスピンシングレットの形成による反強磁性転移の抑制ではないことが明らかになった。3角格子ハイゼンベルグ反強磁性体の理論曲線で非常に良くフィットされるスピン磁化率の温度変化も総合すると、幾何学的フラストレーションが反強磁性秩序を抑制している可能性が高いことを示唆している。低温では、正3角格子からのずれで反強磁性揺らぎが増大しているものと考えられる。分子軌道に基づく反強磁性相互作用の計算値からは、この系のフラストレーションが強くないことが議論されているが、電荷秩序等の理由で、実質的に3角格子が実現している可能性等も考えられ、この系の磁性状態を今後さらに明らかにする必要がある。

---

## $n$ -d系有機導体 $\lambda$ -(BEDT-STF) $_2$ FeCl $_4$ の電子状態 (松永グループ)

---

$\lambda$ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ は有機伝導体で初めて磁場誘起超伝導相が発見された系として知られ、BETS分子上の $n$ スピンとFeCl $_4$ 分子上の3dスピン間の相互作用( $n$ -d相互作用)による特異な物性が注目され、多くの研究がなされてきた。ゼロ磁場下では転移温度 $TAF = 8.3$  K以下で反強磁性相を示し、その詳細なメカニズムにも興味もたれてきた。静磁化率は、 $S = 5/2$ の3dスピンのモーメント反映し、 $TAF$ 以下で異方性を持つことから、発見から長い間この反強磁性相は3dスピンの反強磁性秩序化によるものと考えられてきた。しかし、近年、低温比熱の詳細な解析から、反強磁性磁気秩序を持つのは $n$ -スピン系であるという主張がなされている( $n$ -orderingモデル)。いずれのスピン系が反強磁性秩序を持つかは、未解決の問題であり、今回我々は、Ga塩と同様に $\lambda$ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ に対して負圧領域に位置すると考えられる $\lambda$ -(BEDT-STF) $_2$ FeCl $_4$ において、より $TAF$ が高く、純粋な反強磁性相が存在する可能性に着目し、同塩に対して電氣的・磁氣的性質を測定した。その結果、 $\lambda$ -



(BEDT-STF)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>も1.8 GPaの圧力下で、電気抵抗の温度依存性、磁場依存性が同BETS塩の常圧下の振る舞いと一致することを確認し、STF塩がBETS塩の負圧領域に位置づけられることを明らかにした。続いて、λ-(BEDT-STF)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>の常圧下における磁氣的性質に対し、<sup>1</sup>H-NMR、静磁化率の測定を行った。NMRスペクトルの温度変化からは16 K以下で急激なピークの分裂が観測され、スピン格子緩和率にも16 Kにおいて明確なピークが観測された。これらのことから、常圧下λ-(BEDT-STF)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>における反強磁性転移温度をTAF = 16Kと決定し、λ-(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>における転移温度8.3 Kと比較してより高い転移温度を持つことが明らかとなった。一方、静磁化率の温度依存性は、低温で磁気異方性を示すものの、TAFにおいては反強磁性転移に伴うような異常は観測されなかった。この静磁化率の振舞いはn-orderingモデルによって、転移温度において異常が観測されないことも含めてよく説明されることから、n-スピン系が反強磁性秩序化していることが明らかとなった。また、NMRシフトと静磁化率の関係性が、d-スピンによる磁気モーメントが回転していることを示唆することから、低温でd-スピンサイトにおける内部磁場が温度変化していることを発見した。この振る舞いは、d-スピン系における内部磁場が全てn-d相互作用に由来すると考える従来のn-orderingモデルでは説明できない。我々は、δ-X relationの温度変化から、d-スピンサイトにおける内部磁場に対し、n-d相互作用、及びd-スピン同士の相互作用が同じ程度の寄与を持つことを新たに明らかにした。

---

## 新規n-d系有機導体λ'-(BEDT-STF)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>の電子状態 (松永グループ)

---

擬二次元有機導体λ'-(BEDT-STF)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>はドナー分子BEDT-STF とアニオン分子FeBr<sub>4</sub>が層状に堆積した結晶構造を持つ新規のn-d系有機導体である。類似の晶型を持つλ型塩ではn-スピンと3d-スピン間に働くn-d相互作用により、磁場誘起超伝導のような興味深い物性が報告されている。これまでにλ'型塩についてはλ'-(BETS)<sub>2</sub>GaBr<sub>4</sub>が発見されているのみである。今回、λ'-(BEDT-STF)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>の結晶構造と磁化を測定した。0.75 Tにおける磁化率(H // c)は高温ではキュリー-ワイス則で記述されるが、3 K付近で極大を示し、その後緩やかに減少する。この磁化率に対し、一定の内部磁場中にある3d-スピンのモデルでフィッティングを行った。磁化率はこのモデルでよく説明され、そのときの内部磁場は約1.6 Tと見積もられた。λ-(BETS)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>やλ-(BEDT-STF)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>の磁化率は4~5 Tの内部磁場中にある3d-スピンモデルでよくフィッティングされることが報告されており、内部磁場の大きさは異なるがほぼ一定の内部磁場中にある3d-スピンが磁化を担っていることは、λ-λ'型に共通する特徴であることがわかった。

---

## 擬一次元有機導体(TMTTF)<sub>2</sub>Xのスピンドensity波相における非線形電気伝導 (松永グループ)

---

擬一次元有機導体(TMTTF)<sub>2</sub>Xは、常圧下では100~200 K付近で電荷局在となり、低温でスピンパイエルズ(SP)相や反強磁性(AFI)相となり、加圧することにより、AFI相、SP相、反強磁性(AFII)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ることが知られている。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)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>、(TMTTF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub>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。(TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>において、より高電場で非線形電気伝導を測定したところ、電流の増加に伴い電圧が減少する負性微分抵抗が観測され、さらに電流を増加させたところ、Zenerタイプの電流が観測された。圧力を増加させたところ、高電場における負性微分抵抗は低電場-低電流側へシフトし、Zenerタイプの電流がより低電場側で観測された。Zenerタイプ電流の圧力依存性はTMTSF塩の実験結果と一致していない。このことは、SDW相で報告されているサブフェイズ構造でTMTTF塩のみしきい電場の温度依存性にピーク構造が現れることと関連しており電荷密度波成分の割合がことごとくことが起源であると考えられる。今後、TMTTF塩に

おける非線形電気伝導をより高圧まで測定し、負性微分抵抗およびZenerタイプ電流の起源を解明する。

---

## 擬二次元有機導体 $\lambda'$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $Br_2$ の誘電特性 (松永グループ)

---

擬二次元有機導体 $\lambda'$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $Br_2$ は、常圧下では 204 K で時間的に電荷分布が変動する無秩序状態から電荷秩序状態へ相転移を起こすと考えられている。この電荷秩序転移の電子状態を解明するために、誘電特性の測定を行った。その結果、誘電率の実部は転移に伴い急速に減少し、転移温度以下で誘電率は一般化されたDebye緩和型の大きな周波数依存性を示すことがわかった。同じく擬二次元有機導体であり金属状態から電荷秩序(CO)状態へ相転移を起こす $\lambda$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $3$ も一般化されたDebye緩和型の大きな周波数依存性を示す。両塩とも横ストライプ構造の電荷秩序であると考えられている。 $\lambda$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $3$ では一次元の電荷密度波構造が一般化されたDebye緩和型の大きな周波数依存性の起源であると提案されているが、 $\lambda'$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $Br_2$ では系を一次元の電荷密度波構造であるとはみなすことができない。横ストライプ構造のCOであることが共通点であり、これが一般化されたDebye緩和型の大きな周波数依存性の起源であると考えられる。CO相においてb軸方向に関して測定した平均緩和時間を、温度の逆数の関数としてプロットしたところ、直流電気抵抗率と良く重なることから、束縛された電子による効果を反映する緩和時間と伝導電子による効果を反映する直流電気抵抗が同様の温度依存性を示すことが分かった。Debyeの理論より、緩和時間は試料中の粘性率に比例するので、温度低下に伴う平均緩和時間の増大は、温度が下がるにつれて伝導電子が減り遮蔽効果が弱まった結果、試料中の粘性率が増したことに対応していると考えられる。 $\lambda$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $3$ においても、CO相において一般化されたDebyeの緩和型の式に従うような誘電特性を示すことが報告されていることから、 $\lambda$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $3$ の結晶構造がCO相転移の際の構造相転移により変化し、 $\lambda'$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $Br_2$ と同様の分子配列になったために、両塩で同様の結果が得られたのではないかと考えられる。一方、 $\lambda$ -(BEDT-TTF) $_2$ RbZn(SCN) $_4$ は $\lambda'$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $Br_2$ とは全く異なる誘電特性を示す。これは、純粋な電子の相関のみによりCO相転移を引き起こす $\lambda'$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $Br_2$ に対し、 $\lambda$ -(BEDT-TTF) $_2$ RbZn(SCN) $_4$ は構造相転移が主として働きCO相において超格子構造を生じさせるためであると考えられる。

---

## 擬一次元有機導体(DIMET) $_2$ AuBr $_2$ の電子状態 (松永グループ)

---

擬一次元有機導体(DIMET) $_2$ uBr $_2$ は、常圧下では室温で絶縁体であるが、加圧することにより、高温で金属相が現れ低温で絶縁化する。常温で約0.7~1.0GPaの圧力を加えると抵抗が10~100倍増大する。加圧により抵抗が急激に増大する前の低抵抗相について詳細に調べた。その結果、0.3GPaにおいて31.6Kで絶縁体に転移したが、圧力を0.7GPaにしたところ絶縁体への転移温度が6.9Kまで抑制された。0.7GPaにおいて非線形電気伝導を測定したところ明確なしきい電場を36mV/cm付近で観測し、それ以上の電場で非線形電気伝導が観測された。これらのことから、低温での絶縁相はスピン密度波相であると推測される。更に圧力を増した0.85GPaでは5K付近で絶縁化の傾向を示したが3.38Kで超伝導相に転移した。スピン密度波相に超伝導相が近接している相図は擬一次元有機導体(TMTSF) $_2$ Xと同様であり、擬一次元的フェルミ面のネスティングによるスピン密度波相の実現が低温における絶縁体相の起源であると考えられる。(TMTSF) $_2$ Xと比較して絶縁体相・超伝導相への転移温度が高いことは、(DIMET) $_2$ AuBr $_2$ の電子相関の強さが(TMTSF) $_2$ Xと比較して強いためであると考えられる。今後、高抵抗相が現れる起源について調べる予定である。

---

## Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>のボーズ絶縁相におけるチャーン不変量 (松永グループ)

---

スピン三重項カイラルp波超伝導Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>においてトポロジカル不変量によって特徴付けられる量子輸送現象を明らかにした。ナノスケールサイズのSr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>単結晶へ電子ビームリソグラフィにより電極を取り付け、電子輸送測定を行った。試料の膜厚を減らしていくと、超伝導から絶縁体への転移が観測された。また、薄膜試料ではT<sub>c</sub>以下でゼロ抵抗にはならず、有限な量子抵抗を示した。この量子相転移（ボーズ絶縁相）近傍においてトンネルスペクトルを測定したところ超伝導ギャップ ( $\Delta=0.4\text{meV}$ ) が観測された。この結果は、試料中にローカルな超伝導状態が形成されており、2次元微小ジョセフソン接合ネットワークのようになっているためと考えている。カイラル超伝導体Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>におけるゼロ磁場量子ホール抵抗が本質的な現象であることを確かめるために、膜厚の異なる試料を複数個準備し、測定を行った。興味深いことに2次元伝導面 (RuO<sub>2</sub>面) が10-30層の試料では基底状態で量子ホール抵抗 ( $h/4e^2\sim h/2e^2$ ) を示した。また、膜厚が数百ナノメートルの試料のT<sub>c</sub>は、これまでに報告されているバルクSr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>と同じ1.5Kであったのに対して、薄膜試料(20nm)では約3K付近で超伝導転移が起きていることがわかった。近年の研究においてc軸方向への一軸性圧力やナノスケール結晶転位近傍では、純良なSr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>においてT<sub>c</sub>が1.5Kから3Kへ上昇することが報告されており、このT<sub>c</sub>に関する未解決問題、特にカイラルp波超伝導のペアリング機構の解明にSr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>単結晶薄膜を対象とした研究が重要であることを示唆している。T<sub>c</sub> = 3K以下において異常な電圧発生とスイッチング現象を観測した。我々はこれらの実験結果の解釈として、電場Eと磁場Bのカップリングとして現れる(3+1)次元のチャーン・ポンティアン項に由来する2次元表面伝導の寄与として量子ホール抵抗が現れ、また自発電圧とスイッチング現象は層間方向を考慮した3次元的な電気分極効果であることを提案している。

---

## ナノスケールCa<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>へのキャリアドーピング (松永グループ)

---

2次元層状物質（遷移金属ダイカルコゲナイドMX<sub>2</sub>, 銅酸化物、鉄系化合物、有機物）において電場誘起によるキャリア制御により超伝導-絶縁体転移が報告されている。ルテニウム酸化物Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>は、モット絶縁体や強磁性金属、超伝導など多彩な基底状態が圧力、温度、組成、電場等の制御により現れる。特にCaをSrに置換したSr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>はスピン三重項・カイラルp波超伝導を示すことから、Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>の超伝導状態とその対称性に関する研究に興味を持たれているがその詳細はまだ明らかになっていない。我々は固相反応法によりCa<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>を作成した。基板上にピックアップしたナノスケールサイズの試料に対して、電子ビームリソグラフィにより電極を作成し、電子輸送測定を行った。バルクサイズのCa<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>は熱活性化型の抵抗の温度依存性を示すのに対して、ナノスケール単結晶では抵抗の上昇が $R(4.2\text{K})/R(300\text{K})=5$ 程度であった。Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>の電子状態は結晶中のRuO<sub>6</sub>八面体の歪みが深く関わっていることが報告されており、少しの圧力を印加することでその歪みが均されて金属-絶縁体転移を起こす。以上より我々の結果は試料を微小にしたことでRuO<sub>6</sub>八面体の歪みが小さくなり、バルク結晶の圧力下における抵抗の温度依存性に似ていると考えられる。現在、イオン液体によって形成した電気二重層トランジスタを用いたキャリアドーピングによる超伝導出現の可能性を調べている。

---

## メソスケール有機導体における朝永-ラッティンジャー液体状態 (松永グループ)

---

有機導体 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br ( $\kappa$ -Br) は角度分解STM分光測定により超伝導の対称性が $dx^2-y^2$ であることが明らかになっている。しかし、一方で重水素置換により電子相

関を強めたd[3,3]試料における最近の我々のSTM分光測定の結果は、 $dx^2-y^2$ 波超伝導ドメインと $dxy$ 波超伝導ドメインの空間的な混在を示唆している。我々は微小 $k$ -Brにおける単ドメインサイズでの新奇量子現象の可能性を調べた。擬二次元有機超伝導体 $k$ -Brは、グラフェンのような伝導層と絶縁層間に劈開性は無く、バルクの単結晶からきれいな微小結晶片を取り出すことは困難であった。我々はバルク単結晶を粉砕した後に基板上に滴下した試料を観察したところ、大きさ数 $\mu\text{m}$ 、厚さ数 $\text{nm}$ の微小結晶の作成に成功した。4端子法により抵抗の温度依存性を測定したところ、驚くべきことに低温領域でコンダクタンスが温度 $T$ の冪乗 ( $\alpha=0.52$ ) の振る舞いを示した。4.6~10Kで電流-電圧特性を4端子法において測定したところ高バイアス領域で $V$ の冪乗となり、その冪指数は $\alpha=0.55$ となった。これらの冪指数が非常に近いことから、微小結晶 $k$ -Brにおいて朝永-ラッティンジャー状態が実現しているのではないかと考えている。同様に2端子法でコンダクタンスの温度依存性と電流-電圧特性を測定したところ冪指数はそれぞれ $\alpha=1.8$ 、 $\alpha=1.7$ となり、近い値を示すことが分かった。4端子法と2端子法で異なる冪指数が観測された。 $\alpha$ は電子相関や端子の形状、1次元伝導チャンネルの数等に依存する量であることから測定法の違いにより $\alpha$ の値が一致していないと考えている。