

機関番号：14301

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21740253

研究課題名 (和文) 高感度の磁場角度分解比熱測定による擬一次元超伝導状態の解明

研究課題名 (英文) Investigation of the quasi-one-dimensional superconducting state based on high-resolution field-angle-resolved calorimetry

研究代表者：

米澤 進吾 (YONEZAWA SHINGO)

京都大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：30523584

研究成果の概要 (和文)：

有機導体(TMTSF)<sub>2</sub>Xは直交する3方向の電気伝導性が互いに異なる擬一次元的導電性を持つ超伝導体として30年以上研究されている。我々は(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>の単結晶の熱容量を、磁場方向を高度に制御しながら測定し、その結果からこの物質の超伝導ギャップ構造と熱力学的超伝導相図を明らかにした。これらは超伝導を理解する上で基本的かつ重要な情報であるが、TMTSF系については実験的に明らかになったのは30年の歴史の中で初めてである。

研究成果の概要 (英文)：

The molecular conductor (TMTSF)<sub>2</sub>X has been actively studied for more than 30 years as an archetypal quasi-one-dimensional conductor, in which conductivity differs for all three principle directions. We succeeded in measuring the heat capacity of single-crystalline (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> with accurately controlling the field direction. From the obtained results, we revealed the superconducting gap structure and the thermodynamic phase diagram. These are fundamentally important information for understandings of superconductivity of the TMTSF family but have not been experimentally clarified for this 30 years.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：低温物性実験

科研費の分科・細目：分子性固体・有機導体

キーワード：擬一次元超伝導・磁場角度分解比熱測定・超伝導ギャップ構造・TMTSF系・有機物超伝導体・d波超伝導

## 1. 研究開始当初の背景

## (1) 背景 — 擬一次元超伝導 —

超伝導は固体物性分野で最も活発な研究分野の一つである。その中でも、近年は電気伝導性に強い異方性のある系の超伝導が盛んに研究されている。その主な理由は、三次元的な系に比べて多彩な超伝導現象を引き

起こしやすいためである。典型例は、銅酸化物高温超伝導体に代表されるような、ある結晶面内方向で電気伝導性の高い擬二次元の系であるが、直交する3つの方向の電気伝導性が大きく異なる擬一次元系はさらに興味深い研究対象である。その理由の一つは、擬一次元系は平面に近い形状のフェルミ面を

持つため、フェルミ面のネスティングに由来する強いスピン揺らぎや電荷揺らぎが存在するケースが多いという点である。このため、これらを媒介とする非従来型超伝導状態の実現している可能性が高い。また、このフェルミ面の形状は空間的に秩序変数が変調した超伝導状態（いわゆる FFLO 状態）の安定化や磁場による次元性低下の起源となり、磁場中で超伝導を安定化しやすい傾向にある。

擬一次元の超伝導体のうちこれまでに最も研究されてきた物質の一つが TMTSF 系である[1]。TMTSF 系は、上述のようなシート状のフェルミ面を持つ典型的な擬一次元系で、擬一次元系一般の性質を研究するという観点からも格好の研究対象である。また、電子状態がシンプルであるため理論的な取り扱いがしやすいのもこの系を研究する大きなメリットである。TMTSF 系の超伝導状態は、磁場による Zeeman エネルギーと超伝導凝縮エネルギーの拮抗する磁場（パウリ臨界磁場  $H_p$ ）を大きく越える磁場中でも超伝導が安定に存在するなどの奇妙な性質を持っている[2]。これらの理由から、TMTSF 系はその発見から 30 年以上経った今も大きな興味を持たれている。

## (2) 問題点

しかし、一方では有機物系や擬一次元系に特有の実験的な難しさもあって、超伝導の基本的情報である波数空間やスピン空間での超伝導ギャップの性質および熱力学的手段で決めた超伝導相図などが明らかになっていないという現状にあった。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、高感度の単結晶比熱測定と高精度の磁場制御を併用し、30 年にわたる TMTSF 系の超伝導研究における根本的な問題であった超伝導ギャップの構造や熱力学的な超伝導相図を明らかにすることである。

## 3. 研究の方法

### (1) 高感度比熱測定装置の開発

TMTSF 系の場合、得られる結晶の大きさが限られており電子比熱係数も小さいため、通常の比熱測定法では超伝導の性質を明らかにすることは難しかった。我々は交流法を応用した新しい比熱測定装置「ピコジュールカロリメーター」(図 1) を開発し、1 ケルビンにおいて 1 nJ/K 以下の感度を達成した。この装置を用いて、常圧下で超伝導を示す  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  の単一単結晶 (76  $\mu\text{g}$ ) の比熱測定に成功した。

### (2) ベクトルマグネットを用いた高精度磁場方向制御

異方的な電気伝導性を持つ物質の超伝導

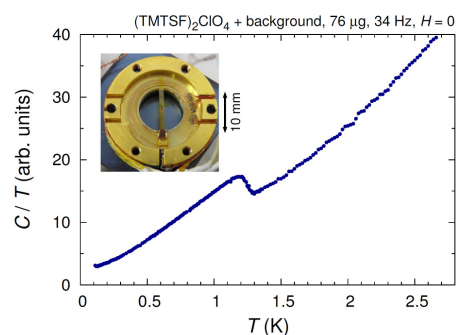


図 1:  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  単結晶の熱容量の温度依存性。1.3 K 付近で超伝導転移に伴う熱容量異常が観測できた。挿入図は開発した高感度比熱測定装置「ピコジュールカロリメーター」。

研究には、結晶軸方向に対する高精度の磁場方向制御が不可欠である。これは、わずかな磁場方向のずれが超伝導を破壊してしまうからである。さらに、後述するように、超伝導ギャップの構造を実験的に調べるには、比熱の磁場方向依存性の研究が必要である。この測定を行うためにも磁場方向を高度に制御する必要性があった。

本研究では、我々の研究室で保有する「ベクトルマグネット装置」を用いた。この装置は水平方向と垂直方向の 2 つの超伝導マグネットと全体を回転させる回転台から成り、機械的な発熱なしに磁場方向を 3 次元的に高精度かつ高精度に制御可能である。

### (3) 熱容量の磁場角度分解測定

本研究では上記の 2 つの特色ある装置を組み合わせて、 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  単結晶の熱容量の磁場角度分解測定を可能にした。我々は、装置をほぼ全自動制御するソフトウェアを開発した。このことは効率的に測定を行うことを可能とした。

## 4. 研究成果

### (1) 比熱の磁場強度依存性

#### ① 軌道対破壊効果による磁場依存性

図 2・3 に熱容量  $C$  を温度  $T$  で割った  $C/T$  の磁場強度依存性を示す。磁場が導電性の最も低い  $c^*$  軸方向に平行な場合 (図 2)、低温では  $C/T$  は磁場の 1/2 乗に比例した。この磁場方向では、渦糸侵入による軌道対破壊効果が支配的になると考えられる。軌道対破壊効果によって磁場の 1/2 乗の依存性が生じることは、ギャップにラインノードが存在する場合に期待される (Volovik 効果) [3]。従って、この磁場依存性は、 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  が超伝導ギャップにラインノードを持つ超伝導体であることを強く示唆している。

#### ② ゼーマン効果による磁場依存性

一方、磁場が導電性の最も高い  $a$  軸に平行

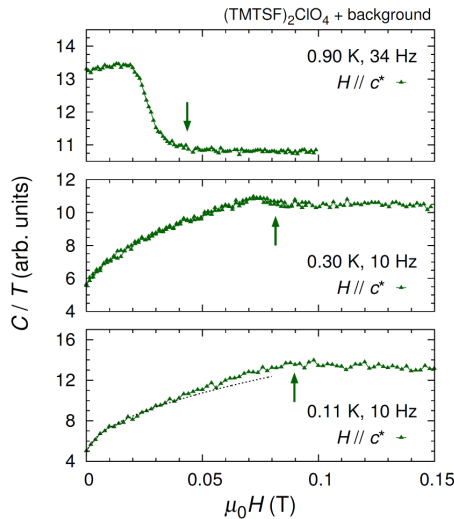


図 2: (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> 単結晶の熱容量の  $c^*$  軸方向磁場強度依存性。低温では点線で示すように、磁場の 1/2 乗に比例する振る舞いが観測された。

な場合 (図 3) は、比熱の磁場依存性が上部臨界磁場  $H_{c2}$  付近で下凸の曲線になることを明らかにした。このことは、導電性の高い方向に磁場を印加することによって軌道対破壊効果が抑えられ、代わりに Zeeman 効果に起因する常磁性対破壊効果が効いてくると考えるとうまく説明できる[4]。なお、この常磁性対破壊効果はスピン 1 重項超伝導のときにのみ働く効果である。

③ 磁場強度依存性からの結論  
一連の結果は (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> が

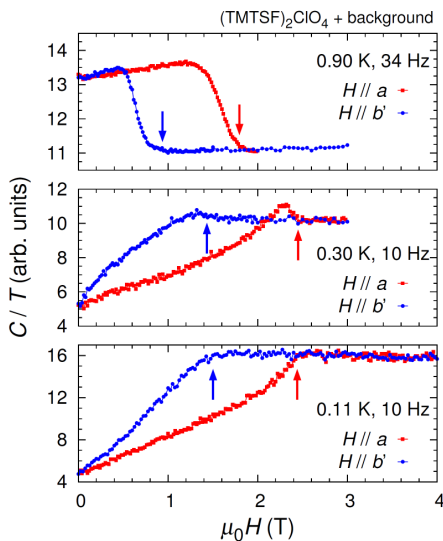


図 3: (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> 単結晶の熱容量の  $a$  軸および  $b'$  軸方向磁場強度依存性。低温で磁場が  $a$  軸方向の場合、矢印で示す上部臨界磁場  $H_{c2}$  付近で熱容量が下凸の磁場依存性を示すことを明らかにした。

- ・ギャップにラインノードを持つ
- ・スピン 1 重項超伝導体であることを強く示している。

(2) 比熱の磁場方向依存性と超伝導ギャップ構造の特定

① 原理と期待される振る舞い

一般的に超伝導体に磁場を印加した場合、磁束周りの超伝導電流によって準粒子励起エネルギーは  $v_s \cdot v_F$  に比例する変化を受ける (ドップラーシフト)。ここで、 $v_s$  は磁束周りを流れる超伝導電流の速度であり、 $v_F$  は Fermi 速度である。もし超伝導ギャップにノード (またはゼロ点) が存在する場合、ノード付近においてドップラーシフトによる準粒子励起が生じる。この準粒子励起の存在は比熱を僅かに増大させる。超伝導流速  $v_s$  が磁場  $H$  に垂直であることを考慮すると、低温低磁場極限において、比熱の磁場方向依存性にノード位置における Fermi 速度  $v_F^{\text{node}}$  と磁場の内積  $H \cdot v_F^{\text{node}}$  に依存する寄与が加わることになる。具体的には、磁場とある  $v_F^{\text{node}}$  が平行な時にそのノードからの準粒子励起は抑えられ比熱が低下する。

この原理による超伝導ギャップ構造の研究は銅酸化物高温超伝導体やルテニウム酸化物・重い電子系超伝導体などにおいて盛んに行われてきた[5]が、TMTSF 系のような擬一次元の系における測定は報告されていなかった。その理由の 1 つは、ドップラーシフト由来の比熱の異常が上部臨界磁場の異方性に由来する比熱の異方性に上乗せされた形で観測されてしまうという点である。従ってドップラーシフト由来の異常を見出すには非常に高感度の測定が必要になる。また、擬一次元系では Fermi 速度  $v_F$  の方向と Fermi 波数  $k_F$  の方向は全く異なっているという点にも注意が必要である。

簡単なモデルを用いた計算によると、磁場方向  $\phi$  に対して

- ・あるノードにおける Fermi 速度と磁場が平行になったときに  $C(\phi)/T$  曲線にキック構造が生じる。

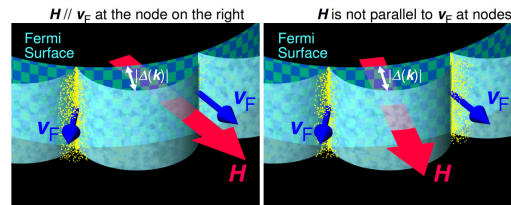


図 4: ドップラーシフトによる準粒子励起の磁場方向依存性の模式図。磁場があるノードにおけるフェルミ速度  $v_F$  に平行な場合 (左図)、そのノードにおける準粒子励起 (黄色の点) は抑制される。

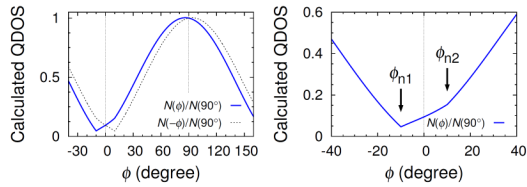


図 5: 擬一次元系で期待される比熱の磁場方向依存性。右図は  $\phi = 0^\circ$  付近の拡大図。Fermi 速度と磁場が平行になる磁場方向 (右図の  $\phi_{n1}$  および  $\phi_{n2}$ ) で比熱にキックが生じる。

- $C(\phi)/T$  曲線が結晶軸に対して非対称になりうる。

という 2 点が期待される (図 5)。なお、最近の理論計算によっても同様の振舞が起こることが示されている[6]。

## ②測定結果とギャップ構造

実際の熱容量の磁場方向依存性の測定結果を図 6 に示す。重要な点は、低温低磁場に

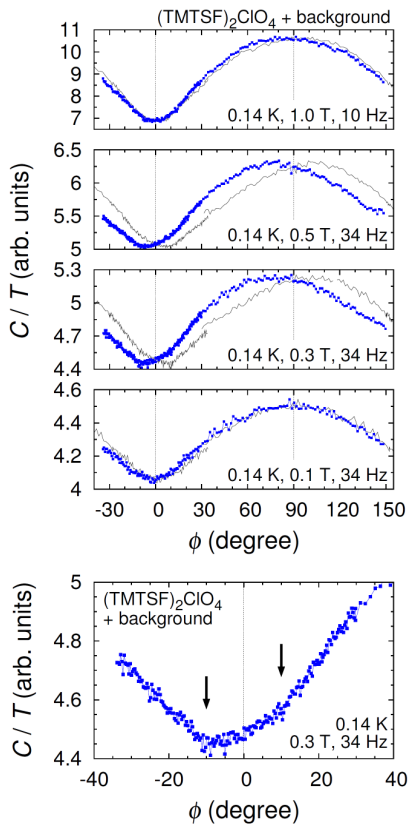


図 6: 0.14 K における、 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  の熱容量の  $ab$  面内磁場方向依存性。上図のうち、灰色の線はデータを  $-\phi$  に対してプロットしたものであり、青の点と灰色の線がずれているということは熱容量の磁場方向依存性が  $\phi = 0^\circ$  に対して非対称であることを表している。また、矢印で示すように  $\phi = \pm 10^\circ$  にキック構造も観測された。

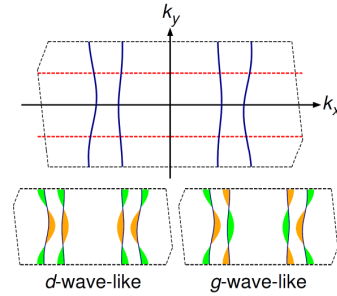


図 7: 熱容量の磁場方向依存性から結論付けられる超伝導ギャップ構造。上図の赤点線のように  $k_x$  に平行なノードが存在する構造が最も確からしい。

において  $C(\phi)/T$  曲線が  $\phi = 0^\circ$  に対して非対称になっている点、および  $\phi = \pm 10^\circ$  にキック構造が観測された点である。これらの特徴がまさに先述した振舞に一致していることから、我々は擬一次元系において初めてドップラーシフト由来の比熱変調の観測に成功したと結論できた。

この結果は「Fermi 速度が結晶の  $a$  軸から  $\pm 10^\circ$  方向を向いている位置にノードが少なくとも 1 つずつは存在しなければならない」ことを意味している。

Fermi 面のネスティングを考えると、エネルギー的に安定になる超伝導ギャップ構造をある程度絞り込むことが可能である。このようにして絞り込んだギャップ構造のうち、この条件を満たす構造を検討すると、図 7 に示す  $k_x$  に平行なノードを持つ状態が最も確からしいと結論付けられた。

このドップラーシフトの原理による超伝導ギャップ構造の解明は擬一次元系においては初めて達成された。この成果は、ドップラーシフトを利用したギャップ構造の研究が、これまで信じられていた以上の可能性を秘めていることを明らかにした。

## (3) 熱力学的な超伝導相図

熱容量測定結果より熱力学的に決定した超伝導相図を得ることができた (図 8)。特に、磁場が  $a$  軸に平行な場合の上部臨界磁場は、低温ではゼロ磁場付近の傾きの外挿よりも非常に抑制されており、絶対零度での  $H_{c2}$  はほぼ Pauli 臨界磁場  $H_p$  ( $\sim 2.4$  T) に等しい。このことも、 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  の超伝導が  $H // a$  では Zeeman 効果によって破壊されていること、従ってスピン 1 重項超伝導であることを裏付けている。

また、熱力学的に決めた相図は電気抵抗のオンセットに基づいた相図[2]とは大きく異なっていることを明らかにした。現在のところ、この原因としては、低次元性に起因した超伝導揺らぎの効果が重要であることが考えられる。銅酸化物高温超伝導体などの、揺らぎの強い超伝導体との比較が今後必要である。また、従来 FFLO 超伝導状態が実現し



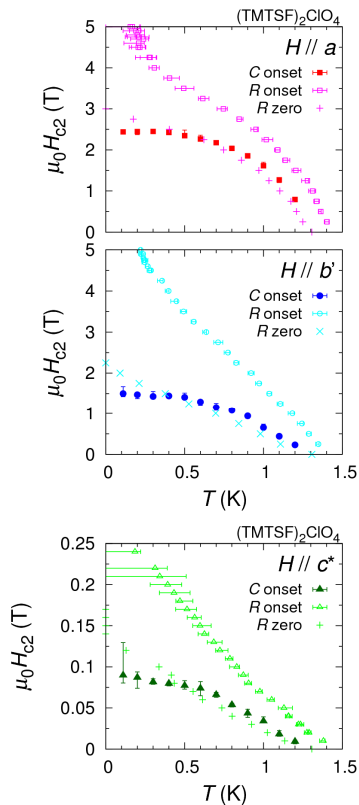


図 8: 熱容量測定から決定した熱力学的な超伝導相図 ( $C$  onset) と電気抵抗のオンセット ( $R$  onset) の比較。いずれの磁場方向でも、両者には大きな違いがみられる。

ていると考えられていた高磁場領域では、長距離秩序としての超伝導は実現していないことが明らかになった。揺らぎの効果を取り込んだ FFLO 状態の理論の発展が待たれる。

なお、本研究成果は現在 *Nature Physics* 誌に投稿・査読中である (2010 年 8 月投稿、2011 年 2 月再投稿)。

#### 参考文献

- [1] Review として、W. Zhang and C. A. R. Sá de Melo, *Adv. Phys.* **56**, 545 (2007).
- [2] J. Lee et al., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3555 (1997); J. I. Oh and M. J. Naughton, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 067001 (2004); S. Yonezawa, et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 117002 (2008).
- [3] G. E. Volovik, *JETP Lett.* **58**, 469 (1993).
- [4] M. Ichioka and K. Machida, *Phys. Rev. B* **76**, 064502 (2007).
- [5] Review として、T. Sakakibara et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 051004 (2007).
- [6] Y. Nagai et al., *Phys. Rev. B* **83**, 104523 (2011).

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 15 件)

1. S. Yonezawa, Y. Maeno, K. Bechgaard, D. Jerome; Thermodynamic study of the superconducting gap structure of  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ; American Physical Society March Meeting 2011; 2011 年 3 月 24 日; Dallas Convention Center
2. 米澤 進吾, 前野 悦輝, K. Bechgaard, D. Jerome; 比熱測定からみた擬一次元系  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  の超伝導対称性; 第 4 回物性科学領域横断研究会; 2010 年 11 月 13 日; 東京大学武田先端知ビル 5F 武田ホール
3. 米澤 進吾; 擬一次元系  $(\text{TMTSF})_2X$  での奇妙な超伝導状態 (招待講演); 日本物理学会 2010 年秋季大会; 2010 年 9 月 25 日; 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス
4. S. Yonezawa, Y. Maeno, and K. Bechgaard; Specific Heat Study of the Quasi-One-Dimensional Superconductor  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ; International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM2010); 2010 年 7 月 6 日; 京都国際会館
5. 米澤 進吾, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, 前野 悦輝, K. Bechgaard, and D. Jerome; 擬一次元系超伝導  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  の比熱の磁場方向依存性; 日本物理学会 第 65 回年次大会; 2010 年 3 月 20 日; 岡山大学津島キャンパス
6. S. Yonezawa, Y. Maeno, K. Bechgaard, and D. Jerome; Heat Capacity Study of the Quasi- One-Dimensional Organic Superconductor  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  in Accurately Aligned Magnetic Fields; International Symposium on Physics of New Quantum Phases in Superclean Materials (PSM2010); 2010 年 3 月 10 日; 横浜市はまぎんホール VIA MARE
7. 米澤進吾; 擬一次元分子性超伝導体  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  の単結晶比熱測定; 第 3 回物性科学領域横断研究会; 2009 年 11 月 30 日; 東京大学 本郷キャンパス 武田先端知ビル
8. 米澤進吾, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, 前野悦輝, K. Bechgaard, D. Jerome; 擬一次

元系超伝導(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>の単一単結晶比熱測定; 日本物理学会 2009 年秋季大会; 2009 年 9 月 27 日; 熊本大学黒髪キャンパス

9. S. Yonezawa, S. Kusaba, Y. Maeno, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, and D. Jerome; Superconducting Phase Diagram of (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>; The 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2009); 2009 年 9 月 16 日; 北海道ヒルトンニセコビレッジ
10. S. Yonezawa, S. Kusaba, Y. Maeno, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, and D. Jerome; Superconducting state with an anomalous in-plane anisotropy in the quasi-one-dimensional system (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>; Novel Spin Pairing 2009 (NSP2009); 2009 年 9 月 14 日; 京都大学北部キャンパス

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

○ホームページ等

<http://www.ss.scphys.kyoto-u.ac.jp/person/yonezawa/index.html>

※研究成果に加え、研究の過程で得られたソフトウェアに関する知見などを広く公開。幾つかのソフトウェアはダウンロード可能。

○アウトリーチ活動状況

1. 2010 年 12 月 23 日に行われた物理コンテスト京都 2010 の表彰式で講評の講演を担当。
2. 2010 年 12 月 4 日、「最先端科学の体験型学習講座」 Experienced-based Learning Course for Advanced Science (ELCAS) の講座 1 回分を担当。
3. 2010 年 11 月 23 日に行われた物理コンテスト京都 2010 の運営委員 (問題作成・当日の運営等) を担当。
4. 2010 年 8 月 12 日、京都大学オープンキャンパスに研究室として参加。超伝導のデモ実験を実施。
5. 2010 年 3 月「最先端科学の体験型学習講座」 Experienced-based Learning Course for Advanced Science (ELCAS) のブックレッ

ト原稿を執筆。

6. 2009 年 12 月 19 日より 2010 年 4 月 17 日まで、「最先端科学の体験型学習講座」 Experienced-based Learning Course for Advanced Science (ELCAS) の講座計 4 回半を担当。
7. 2009 年 11 月 1 日、東京・お台場の日本科学未来館で行われるサイエンスアゴラの日本学術振興会ブースでの展示・デモ実験担当として参加。
8. 2009 年 8 月 7 日、京都大学オープンキャンパスに研究室として参加。超伝導のデモ実験を実施。

6. 研究組織

(1)研究代表者

米澤 進吾 (YONEZAWA SHINGO)  
京都大学・大学院理学研究科・助教  
研究者番号: 30523584

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

○ 前野悦輝 (MAENO YOSHITERU)  
京都大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号: 80181600

(4)研究協力者

○ Denis Jérôme  
パリ南大学・教授

○ Klaus Bechgaard

コペンハーゲン大学・教授