

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25610082

研究課題名(和文) 微視的測定手段による非従来型超伝導における超伝導近接効果の研究

研究課題名(英文) Study for superconducting proximity effect in unconventional superconductivity by microscopic experimental probe

研究代表者

井原 慶彦 (Ihara, Yoshihiko)

北海道大学・理学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：80598491

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では超伝導-金属接合において超伝導電子対が金属中に染み出す超伝導近接効果を核磁気共鳴分光法を用いて観測し、得られた情報から母体の超伝導の超伝導特性に関する情報を引き出すことを目的とし実験を行った。研究期間内では有機超伝導体表面に様々な膜厚の金属薄膜を作製し、それぞれの試料について核スピン格子緩和率の温度依存性を測定した。その結果膜厚に依存した緩和率の増大、及び減少が観測され、核磁気共鳴分光法により超伝導近接効果が観測可能であることを実証した。特に緩和率が増大する振る舞いは非従来型超伝導体固有の現象を示す重要な結果であるため、今後再現性を含めたさらに詳細な測定を行う予定である。

研究成果の概要(英文)：We have performed the nuclear magnetic resonance (NMR) experiment on the thin film deposited on the surface of unconventional superconductors to study the superconducting proximity effect. We prepared the superconductor-metal junction with various film thicknesses, and measured the nuclear spin-lattice relaxation rate for each sample. As the result, we found the increase or decrease in relaxation rate below the superconducting transition temperature. This result proves that the superconductivity proximity effect on one layer of thin film can be detected by the NMR experiment. We also found that whether the relaxation rate increase or decrease depends on the film thickness. Namely, the increase in relaxation rate observed in a sample with thin layer addresses an exotic characteristic of unconventional superconductivity. Further detailed experiments to confirm this behavior is now in progress.

研究分野：固体電子物性

キーワード：超伝導 核磁気共鳴 近接効果

1. 研究開始当初の背景

微視的視点からの物性測定手段である核磁気共鳴分光法は超伝導物性研究のための重要な研究手法であり、この手法による研究は盛んに行われてきた。しかし、核磁気共鳴分光を行うには対象試料中に核磁気共鳴アクティブな原子核が含まれている必要があるため、興味深い物性を示す超伝導体が発見されたとしても構成元素によってはすぐに研究を行うことは出来ない。また、ターゲットとなる原子核が持つ核スピン数や核磁気モーメントの大きさなど原子核固有の性質に依存して測定可能な情報が制限されていた。そこで、本研究において超伝導体表面に超伝導-金属接合を形成することで、超伝導近接効果を利用して超伝導電子対を常伝導金属状態へと引き出し、常伝導金属をターゲットにした核磁気共鳴分光法により超伝導物性を解明するという新たな手法を考案した。この方法では核磁気共鳴分光法のターゲットとなる常伝導金属としてアルミニウムなど既知の物を自由に選ぶことが出来るため、超伝導体の構成元素に依らず超伝導物性の研究が可能である。また、本研究手法は超伝導近接効果を利用するが、超伝導近接効果自体も微視的観点からの研究は数少なく、未開拓の領域であった。そこで、新たな研究手法の確立と同時に超伝導近接効果微視的視点からの解明も必要となっていた。

2. 研究の目的

本研究では新たな研究手法を確立しそれを用いて超伝導物性の解明を目指す。従って本研究目的は以下の2点にまとめられる。

(1) 核磁気共鳴分光法による超伝導近接効果の観測。

超伝導近接効果は超伝導-金属接合のごく近傍でのみ観測される現象であり、その影響を観測することが出来る界面近傍の原子核は数が限られている。信号強度が原子核の数に比例する核磁気共鳴分光法を用いて界面近傍の原子核を観測するには非常に高感度の測定が必要である。また、接合を形成する金属の種類や純度によっても金属中に引き出された超伝導電子対は影響を受ける可能性があるため、近接効果を観測するために最適な金属、及びそれを用いた接合作製条件を特定する。

(2) 非従来型超伝導体における超伝導対称性の決定。

最適化された金属接合を様々な超伝導体表面に作製し、得られた結果から超伝導対称性を特定するための決定的情報を導き出す。

3. 研究の方法

異方的超伝導では近接効果が接合を形成する結晶面に依存している可能性もあるため、様々な結晶面に対して膜厚を制御した薄膜育成を行い、それぞれの試料について核磁気共鳴分光法により超伝導近接効果の影響を調べる。そこで、以下の3つのステップを反復することにより研究を進めた。

(1) 超伝導金属接合の作製

(2) 核磁気共鳴光による近接効果の観測

(3) 接合条件の最適化

本研究では、超伝導体として高品質な単結晶が簡単に得られる有機超伝導体を選択した。この表面にアルミニウムを用いて薄膜を作製し(1)、アルミニウムをターゲットに核磁気共鳴分光を行う(2)ことでアルミニウム中に染み出してきた超伝導対の影響を調べる。その後、得られた結果を解析し、薄膜作成条件を最適化する(3)。

4. 研究成果

本研究では単層のアルミニウム薄膜に対して核磁気共鳴分光測定を行い、アルミニウム中の電子状態を調べた。アルミニウム中の電子状態は核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ を測定することで知ることが出来る。通常金属状態のアルミニウムでは $1/T_1$ を温度でわった量である $1/T_1T$ が温度に依らず一定になるという性質を持っている。これに対し、超伝導電子対の染み出し効果が現れると $1/T_1T$ に超伝導転移と関連した温度依存性が観測される。本研究期間では様々な試料について $1/T_1T$ の測定を行い以下の3つの結果を得た。

(1) 伝導面に平行な結晶面に超伝導-金属接合を作製した場合、超伝導近接効果は観測されない。

(2) 伝導面に垂直な面に接合を作製した場合、膜厚が厚いとやはり超伝導近接効果は観測されない。

(3) 伝導面に垂直な面にやや薄い薄膜を作製した時に、超伝導転移温度近傍で $1/T_1T$ の温度変化が観測される。

さらに超伝導転移温度近傍で $1/T_1T$ の異常が観測される試料についても膜厚に依存して $1/T_1T$ は増大、または減少といった振る舞いをする事が明らかになった。これらの結果から常伝導金属薄膜の膜厚が超伝導対の染み出し長の長さスケールより短かくすることで核磁気共鳴分光法でも超伝導近接効果の観測が行えることは実証できた(研究目的(1))が、膜厚に依存して変化する $1/T_1T$ の振る舞いを解明することが新たな課題となった。このような振る舞いは非従来型超伝導の特徴である可能性が高いため、詳細な $1/T_1T$ の膜厚依存性を測定することで研究目的(2)である非従来型超伝導の超伝導対称性に関する情報を明らかにできる可能性がある。

しかしながら、特に薄い薄膜では核磁気共鳴信号強度が極端に弱くなるため、高温までの測定を確実にを行うためには、これまで以上に安定度の高い分光装置が必要となった。そこで研究の後半では分光装置の精度及び安定度向上を行い、これまでより1ケタ高い分解能での信号取り込み、および長時間の周波数安定度の向上を実現した。新たに導入した高安定度分光装置を利用した $1/T_1T$ の膜厚依存性の測定が今後の課題である。

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 6 件)

(1) T. Kobayashi, Y. Ihara, and A. Kawamoto,
"Modification of local electronic state by BEDT-STF doping to κ -(BEDT-TTF)₂[CuN(CN)₂]Br salt studied by ¹³C NMR spectroscopy"

査読有

Physical Review B **93**, (2016) 094515
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.93.094515>

(2) Y. Ihara, Y. Futami, and A. Kawamoto,
"High-temperature charge and structure anomalies in β'' -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃]·C₆H₅NO₂"

査読有

Journal of the Physical Society of Japan **85**, (2016) 014601.

<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.85.014601>

(3) Y. Ihara, M. Jeong, H. Mayaffre, C. Berthier, M. Horvatić, H. Seki, and A. Kawamoto,

"¹³C NMR study of the charge-ordered state near the superconducting transition in the organic superconductor β'' -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃]·C₆H₅NO₂"

査読有

Physical Review B **90**, (2014) 121106(R)
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.121106>

(4) Y. Ihara, K. Noda, and A. Kawamoto,
"Microscopic modulation of local density of states in superconducting α -(BEDT-TTF)₂NH₄Hg(SCN)₄ studied by site-selective ¹³C-NMR spectroscopy"

査読有

Physical Review B **90**, (2014) 041107(R)
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.041107>

(5) T. Kobayashi, Y. Ihara, Y. Saito, and A. Kawamoto,

"Microscopic observation of superconducting fluctuations in κ -(BEDT-TTF)₂CuN(CN)₂]Br by ¹³C NMR spectroscopy"

査読有

Physical Review B **89**, (2014) 165141
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.89.165141>

(6) Y. Ihara, H. Seki, and A. Kawamoto,
"¹³C NMR study of superconductivity near charge instability realized in β'' -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃]·C₆H₅NO₂"

査読有

Journal of the Physical Society of Japan

82, (2013) 083701

<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.083701>

1

[学会発表] (計 8 件)

(1) 井原慶彦、二見洋輔、河本充司
「圧力下 NMR 実験による β'' -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃]·C₆H₅NO₂ の電荷秩序状態と超伝導状態の研究」
日本物理学会第 71 回年次大会 (2016 年)

2016 年 3 月 19 日

東北学院大学泉キャンパス (宮城県・仙台市)

(2) 井原慶彦、二見洋輔、河本充司
「有機超伝導体 β'' -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃]·C₆H₅NO₂ の静水圧下超伝導状態」

日本物理学会 2015 年秋季大会

関西大学千里山キャンパス (大阪府・吹田市)

2015 年 9 月 18 日

(3) Y. Ihara 他 5 名

"Nontrivial charge ordering near superconducting transition in β'' -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃]·C₆H₅NO₂"

11th International Symposium on Crystalline Organic Materials Superconductors and Magnets (ISCOM2015)

2015 年 9 月 6 日—11 日

ドイツ・バートゲーグギング

(4) 井原慶彦

招待講演: 「電荷秩序系 BEDT-TTF 物質の NMR 研究」

日本物理学会第 70 回年次大会 (2015 年)

2015 年 3 月 22 日

早稲田大学早稲田キャンパス (東京都・新宿区)

(5) 井原慶彦、他 6 名

「¹³C NMR 測定による有機超伝導体 β'' -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃]·C₆H₅NO₂ の電荷秩序状態の研究」

日本物理学会 2014 年秋季大会

2014 年 9 月 7 日

中部大学春日井キャンパス (愛知県・春日井市)

(6) Y. Ihara、他 6 名

"Charge ordering transition near superconductivity in β'' -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃]·C₆H₅NO₂ studied by ¹³C NMR spectroscopy"

International conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2014)

2014 年 7 月 7 日—11 日

フランス・グルノーブル

(7) 井原慶彦、二見洋輔、関春海、河本充司

「¹³C NMR 測定による有機超伝導体 β'' -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃]·C₆H₅NO₂ の 100 K 以上の研究」

日本物理学会 2013 年秋季大会

2013年9月27日
徳島大学常三島キャンパス(徳島県・徳島市)
(8) Yoshihiko Ihara, Harumi Seki,
Atsushi Kawamot,
"Superconductivity and charge instability
in β'' -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃]·C₆H₅NO₂
studied by ¹³C NMR"
10th International Symposium on
Crystalline Organic Materials
Superconductors and
Ferromagnets(ISC0M2013)
2013年7月14日-19日
カナダ・モントリオール
[図書](計 0件)

[産業財産権]

○出願状況(計 0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況(計 0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井原 慶彦 (IHARA Yoshihiko)
北海道大学・大学院理学研究院・講師
研究者番号: 80598491

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: