

有機超伝導体における準粒子散乱と超伝導抑制

Quasi-particle Scattering and Superconductivity in Organic Superconductors

東北大・金研 大泉元, 佐々木孝彦, 米山直樹, 小林典男
H. Oizumi, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi
Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

モット金属-絶縁体転移線を挟んで超伝導相と反強磁性絶縁相が隣接する電子相図(図1, Ref.[1])を有する有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂X系は, スピン揺らぎを媒介とした超伝導発現機構が提唱されており, 銅酸化物超伝導体との類似性からも, *d*波超伝導体の可能性が示唆されている. 実際に, NMR, STM/STS, 熱伝導度などの測定から, ラインノードを持つギャップレス超伝導を示唆する実験結果が報告されている一方で, 比熱, 磁場侵入長の実験結果からは *s*波強結合 BCS 超伝導を支持する結果も示されており, 超伝導の対称性, ギャップの異方性についての議論は収束していない.

超伝導対破壊のメカニズムは, 超伝導対称性と深い関わりがある. *s*波超伝導体においては, 磁性不純物との準粒子散乱による対破壊効果により, 超伝導転移温度はアブリコソフ-ゴルコフの関係式で与えられるように抑制される. 一方で, 非*s*波超伝導体においては, 非磁性不純物によっても超伝導転移温度が抑制されることが期待される. 実際にスピン 3 重項 *p*波超伝導体 Sr₂RuO₄などで実験的にも検証されてきた. しかし, 有機超伝導体においては, 不純物による対破壊効果に関する研究は行われてきたが, 不純物, 乱れなどを系統的

に変化させた上で, 散乱時間を直接観測した例は少ない.

2. 研究目的

本研究では, 有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂において, 不純物, 乱れの種類, 量を系統的に変化させた試料を準備し, その準粒子散乱時間を磁気量子振動効果(ドハースファンアルフェン振動)を測定することにより直接的に評価する. 得られた散乱時間と超伝導転移温度 T_c の関係から, 異なる要因による不純物散乱と超伝導抑制との相関について考察を行い, 超伝導対称性に関する知見を得ることを目的とする.

3. 実験方法

不純物, 乱れの導入は, 通常 *h*-BEDT-TTF 分子 (*h*-BEDT-TTF)を重水素化した *d*-BEDT-TTF 分子または, BMDT-TTF 分子による分子部分置換および X 線照射による分子欠陥生成により行った. 測定で用いた単結晶試料 κ -(*h*-BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂, κ -(*d*-BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂および *d*-BEDT-TTF, BMDT-TTF 分子部分置換体 κ -[(*h*-BEDT-TTF)_{1-x}(*d*-BEDT-TTF)_x]₂Cu(NCS)₂ ($x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1$), κ -[(*h*-BEDT-TTF)_{1-x}(BMDT-TTF)_x]₂Cu(NCS)₂ ($x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.15$)は, 電気化学的酸化法により作製した. [2] 置換分子の仕込み量 x は赤外反射スペクトル測定による分子振動モードの相対強度を比較することにより, 実際の置換量とはほぼ一致することを確認した.

X 線照射による欠陥生成は κ -(*h*-BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂, κ -(*d*-BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂にタングステン管球(40kV, 20mA)を用いて弱い白色 X 線を照射

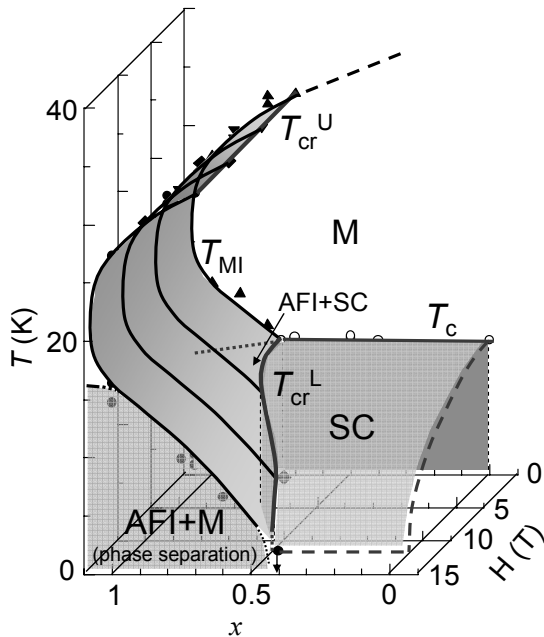


図 1 モット転移近傍における κ -[(*h*-BEDT-TTF)_{1-x}(*d*-BEDT-TTF)_x]₂Cu(NCS)₂の磁場中電子相図. (Ref.[1]より)

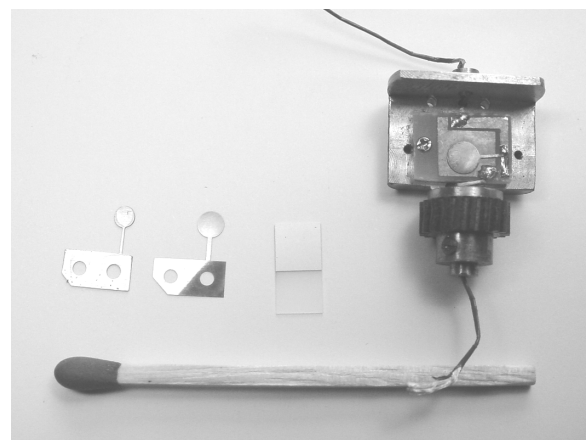


図 2 ドハースファンアルフェン効果測定に使用したキャパシタンス式磁気トルクメーター

することにより行った. [3] 超伝導転移温度 T_c は SQUID 磁束計を用いて磁化の温度依存性を測定し, 超伝導と常伝導の各領域から外挿した線が交差する点から決定した. 磁気トルク測定は 15T 超伝導マグネットを用いて試料の伝導面に対してほぼ垂直に磁場を印加し, ^3He 冷凍機を使用して 0.5 K から 4 K までの温度範囲で磁場を最大 15T 印加して行った. 図2に使用したキャパシタンス式磁気トルクメーターとそのカンチレバーの写真を示す. 磁気トルクの高磁場領域ではドハースファンアルフェン (dHvA) 効果が観測され, その振動振幅をリフシツ - コセヴィッチ (LK) 式を用いて解析することによりフェルミ面極値断面積, 有効質量, 準粒子散乱時間を求めた.

4. 実験結果と考察

図3に本実験で観測された dHvA 振動の例として BMDT-TTF 分子部分置換体で得られた $T = 0.5$ K での磁化振動の磁場依存性を示す. BMDT-TTF 分子置換量を増やしていくと, 振動振幅が減衰していく様子がわかる. これらの dHvA 振動に対してリフシツ - コセヴィッチの式にもとづいて, その振動周波数からフェルミ面の極値断面積, 振動振幅の温度依存性から有効質量, 磁場依存性から散乱時間が求まる. 図4に, 解析した結果得られた超伝導転移温度 T_c , 振動周波数 F , 有効質量比 m^*/m_0 , 散乱時間 τ の d -BEDT-TTF 分子部分置換体, BMDT-TTF 分子置換体における置換量 x 依存性, X 線照射体における照射時間依存性を示す.

T_c に関しては, d -BEDT-TTF 分子部分置換では化学的負圧の効果により x の増加と共に上昇する一方, BMDT-TTF 分子部分置換, X 線照射体ではそれぞれ置換量, 照射時間の増加と共に T_c は減少することがわかった. 今回の測定試料で観測された dHvA 振動は, 過去に κ -(h -BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ で報告されている α

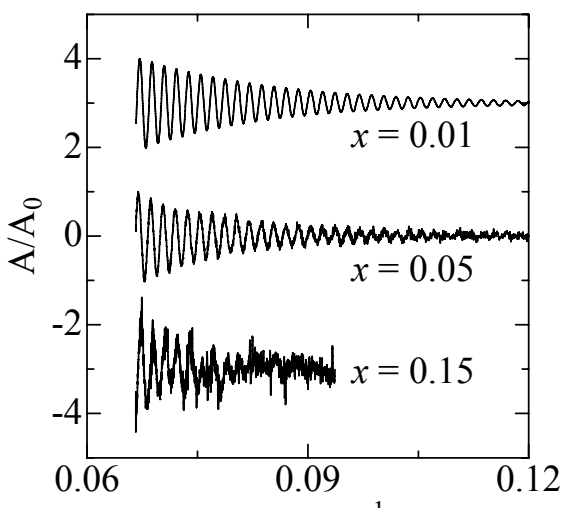


図3 κ -[(h -BEDT-TTF) $_{1-x}$ (BMDT-TTF) $_x$] $_2$ Cu(NCS) $_2$ のドハースファンアルフェン振動 ($T=0.5$ K). 磁場は2次元伝導面に垂直. 振動振幅は 15T での振幅で規格化されている. MT 分子置換が増えると振動振幅が小さくなる.

軌道(600 T)に起因するものである. 今回の測定では, 振動周波数は両分子置換, X 線照射が進むとわずかではあるが実験誤差を考慮しても減少しているように見える. 分子置換などにより格子定数の変化が生じた場合, 若干のフェルミ面断面積の変化が生じていることが考えられる. 現在のところ置換による格子定数の変化に関するデータが無いので十分には検討できていないが, その変化量は1%以内である.

有効質量比は, BMDT-TTF 分子部分置換体で誤差が大きいものの, κ -(h -BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ でこれまで報告されている値($m^*/m_0 = 3.2 \pm 0.2$)が観測された. この値は実験誤差の範囲で, 分子置換量, X 線照射量に依存していない. 前述したフェルミ面の大きさの変化により有効質量も若干変化することが考えられるが, その変化量は面積変化と同程度と考えられ, 有効質量の実験誤差よりもはるかに小さいと考えられる.

準粒子散乱時間 τ は d -BEDT-TTF 分子部分置換において, $x = 0 - 0.8$ では大きく変化せず, $x = 1.0$ で他の置換体よりも τ が長くなった. これは κ -(d -BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ の方が κ -(h -BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ よりクリーンであることを意味している. また, d -BEDT-TTF 分子による部分置換では, 準粒子散乱時間の増加につながるような不純物散乱が顕著には生じないことを示している. 一方, BMDT-TTF 分子部分置換体, X 線照射体ではそれぞれ置換量, 照射時間の増加と共に τ は減少している. BMDT-TTF 分子部分置換や X 線照射による分子欠陥は, 準粒子に対する散乱担体となり, 顕著な散乱時間の減少を生じさせていることがわかった. これらの結果は, κ -(h -BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ において, BMDT-TTF 分子部分置換, X 線照射による分子欠陥は, 有効質量を変化させるような電子相関の強度を変

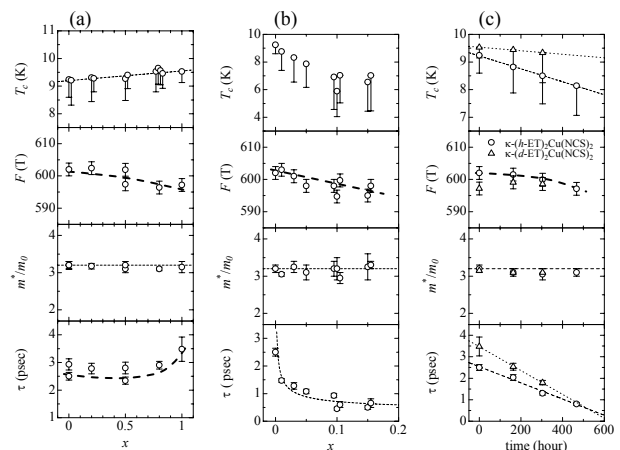


図4 超伝導転移温度 T_c , 振動周波数 F , 有効質量比 m^*/m_0 , 散乱時間 τ の (a) d -BEDT-TTF 分子部分置換体における x 依存性, (b) BMDT-TTF 分子部分置換体における x 依存性, (c) X 線照射体における照射時間依存性. 破線, 点線はガイド線. d -BEDT-TTF 分子部分置換における $x=0.8$, BMDT-TTF 分子部分置換における $x=0.1, 0.15$ における測定点は重ならないようにずらして描いている.

化させずに、不純物散乱を増加させていると推察できる。

BMDT-TTF 分子、X 線照射による不純物散乱の増加と T_c との相関を考察するために、準粒子散乱による超伝導対破壊効果を記述する、アブリコソフ-ゴルコフの関係式、

$$\ln\left(\frac{T_c}{T_{c0}}\right) = \Psi\left(\frac{1}{2}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar}{2\pi k_B T_c \tau_{AG}}\right)$$

との比較を行った。(図5) ここで、 T_{c0} は不純物散乱が無い場合の超伝導転移温度、 Ψ はディ・ガンマ関数を表わす。アブリコソフ-ゴルコフの式は、磁性不純物による散乱により超伝導電子対が破壊され転移温度が下がる効果を記述している。 p 波や d 波超伝導体のように超伝導ギャップが異方的でギャップが閉じている部分が存在するような場合には、磁性不純物だけではなく、非磁性不純物によっても対破壊が生じると考えられている。スピン 3 重項 p 波超伝導体と考えられている Sr_2RuO_4 では、実際に非磁性不純物による準粒子散乱時間と超伝導転移温度の関係が、アブリコソフ-ゴルコフの関係式に良く従うことが報告されている。

図 5 は、BMDT-TTF 分子部分置換体、X 線照射体における今回の実験で得られた散乱時間と超伝導転移温度の相関を示している。図中の破線はアブリコソフ-ゴルコフの関係式を示している。BMDT-TTF 分子部分置換体、X 線照射体の両方で散乱時間の減少とともに T_c が低下している。またその相関は、ほぼアブリコソフ-ゴルコフの式に従っている。この結果は、散乱担体の違いによらず超伝導転移温度は、非磁性不純物による散乱時間の減少によって抑制されていることを示している。このことは、この有機超伝導体が非 s 波的超伝導であること支持する結果である。

ある程度以上に散乱時間が短くなるとアブリコソフ-ゴルコフ式からはずれる振舞いがみられる。このことは不純物による弾性的な準粒子散乱に加えて、他の要因に

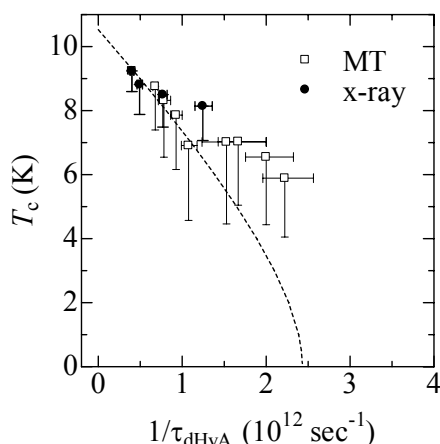


図 5 BMDT-TTF 分子部分置換体、X 線照射体における T_c - $1/t$ プロット。破線はアブリコソフ-ゴルコフの関係式を表わす。

よる散乱が増加し、それが $dHvA$ 効果で観測されていることを示唆している。 $dHvA$ 効果で観測される散乱時間は、電気抵抗の残留抵抗として観測される不純物による弾性散乱に加えて、試料の不均一や、乱れにより、サイクロトロン運動する準粒子の位相の変化も敏感に反映する。このため一般に $dHvA$ 効果から得られる散乱時間は電気抵抗の残留抵抗から得られる散乱時間よりも短く評価される。超伝導対破壊に関与する準粒子散乱は主として不純物による弾性散乱であると考えられるため、 $dHvA$ 効果から得られる散乱時間により、アブリコソフ-ゴルコフの関係式で超伝導転移温度を評価すると、不純物濃度が大きい領域では、散乱時間に不均一、乱れの影響を過大に取り込んでいる可能性がある。このような不均一性の影響が、今回の実験結果において、散乱時間が短い領域では、アブリコソフ-ゴルコフの関係式からはずれる原因の一つであると考えられる。実際、分子置換量や X 線照射量が大きい試料では、 T_c の低下に加えて転移幅の増加が観測され、不均一性が増加していると考えられる。

5. まとめ

非磁性不純物量を制御した有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ の T_c と散乱時間の相関についてドハースファンアルフェン効果による系統的な測定を行った。 T_c は非磁性不純物散乱によってアブリコソフ-ゴルコフの関係式に従った減少を示すことを明らかにした。この結果は、この系の有機超伝導体が非 s 波超伝導体であることを強く示唆している。

発表論文リスト

- [1] Mott transition and superconductivity in the strongly correlated organic superconductor κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br.
T. Sasaki, N. Yoneyama and N. Kobayashi.
Phys. Rev. B **77** 054505-1-5 (2008).
- [2] Disorder effect on the superconductivity of the organic superconductor κ -(ET) $_2$ Cu(NCS) $_2$ partly substituted by the deuterated molecules.
H. Oizumi, T. Sasaki, N. Yonayama, N. Kobayashi.
J. Phys.; Conf. Ser. **51** 323-326 (2006).
- [3] X-ray Irradiation-Induced Carrier Doping Effects in Organic Dimer-Mott Insulators.
T. Sasaki, H. Oizumi, N. Yoneyama, N. Kobayashi, N. Toyota.
J. Phys. Soc. Jpn. **76** 123701-1-4 (2007).
- [4] Impurity Effect on Superconducting Properties in Molecular Substituted Organic Superconductor κ -(ET) $_2$ Cu(NCS) $_2$.
N. Yoneyama, T. Sasaki, H. Oizumi and N. Kobayashi.
J. Phys. Soc. Jpn. **76** 123705-1-4 (2007).