

氏 名	しも じょう よし ろう 下 城 義 朗
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2426 号
学位授与の日付	平成 14 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 物 理 学 ・ 宇 宙 物 理 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Upper Critical Field of Low-Dimensional Organic Superconductors under Parallel Magnetic Fields (面平行磁場下における低次元有機超伝導体の上部臨界磁場)
論文調査委員	(主 査) 教 授 石 黒 武 彦 教 授 大 見 哲 巨 教 授 前 野 悦 輝

論 文 内 容 の 要 旨

低次元性を特徴とし、高品質の単結晶を得ることが出来る有機超伝導体は高磁場極限下にある超伝導状態の研究に適した物質になっている。磁場は超伝導を不安定化させ破壊する働きをするが、その機構には超伝導が持つ時間反転対称性を乱すことによって超伝導を不安定化させる軌道磁気効果と互いに逆向きのスピンをもつ電子からなる対の形成を妨げるスピン磁気効果とがある。低次元超伝導体では、磁場を掛ける方向を導電性の高い面に対して変化させることにより、これら二つの機構の比重を変化させることが出来る。即ち、超伝導面に直交する成分を大きくすると主として軌道磁気効果が超伝導を抑制する役割をになうが、超伝導面に精確に平行に磁場を掛けたときには、軌道磁気効果は抑制されて、スピン磁気効果が重要な働きをするようになる。有機超伝導体の T_c は余り高くなく、超伝導臨界磁場の全域がほぼ実験室磁場でカバーできる状態にあるため、磁場下の超伝導状態について研究を進めるための良い舞台を提供することに繋がっている。本研究では特に面平行磁場下の超伝導状態に焦点を当て、4種の異なるタイプの超伝導体を取り上げて実験的研究を進めている。

論文では第一章において超伝導の臨界磁場、有機超伝導体に付いての一般論、及び研究の目的を記し、第二章において理論的背景特に高磁場下で関心の寄せられている超伝導状態として FFLO 状態と呼ばれる超伝導の秩序変数が空間的に変動する状態、及び高磁場下で超伝導が再生する状態について簡単に紹介している。何れも最も導電性の高い面に平行に磁場を掛けたときに見られるべきもので、実験は結晶方位を磁場の方向に対して高精度で制御するために0.01度の精度で制御できる2軸回転装置が用い、高磁場かつ極低温下で進められた。その方法が第三章に記述されている。

第四章から第七章までに亘って κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br, α -(BEDT-TTF) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$, β -(BDA-TTP) $_2$ SbF $_6$, (DMET-TSeF) $_2$ AuI $_2$ の結果が順次記述されている。常圧下で最も高い $T_c=12$ K を示す有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br では面平行磁場下の上部臨界磁場 H_{c2} は著しく高くなり、 $0.8T_c$ 近くで既に弱結合 BCS を基に導かれたパウリ常磁性限界を越え、0K への外挿値は限界値の1.6倍に至る。申請者はこの原因として超伝導は強結合電子対で形成されると共に超伝導に隣接する常伝導相の g 因子が電子間の多体相互作用のために小さくなっていることを指摘している。次ぎに BEDT-TTF 塩で2次元性は高いが T_c は約1度に留まる α -(BEDT-TTF) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$ を取り上げ、電気抵抗で見た超伝導の転移幅が広いこと、また2T以上の高磁場では温度低下と共に電気抵抗が下がるが有限の抵抗値が残ることを見だし、揺らぎと共に不均一性が係わっている可能性を考察している。電気抵抗がゼロになる領域は磁化率、比熱、熱伝導の測定によって安定した超伝導状態が形成されている領域と重なることを示し、その上限値はほぼ弱結合 BCS 模型の与えるパウリ限界値に相当することを示している。この物質は量子振動が明瞭に観測され純度が高いと見られるが、0K 近傍での H_{c2} の決定は残留抵抗域の存在のために困難であるとしている。

BEDT-TTF 型とは異なるタイプの分子を持つ超伝導体である新しく合成された β -(BDA-TTP) $_2$ SbF $_6$ では電気抵抗及び磁化率を基に磁場下の超伝導転移を調べ、有限温度域ではそれぞれより導いた H_{c2} 値に揺らぎ或いは磁束状態よりもたらされると考えられるずれがあることを見だし、ずれが無視できる極低温への外挿値から H_{c2} を導き比熱の温度依存性の

データと合わせ用いることにより超伝導パラメータを導いている。この物質の H_{c2} 値はほぼ弱結合 BCS 模型より導いたパウリ常磁性限界値に近いことを指摘している。

準 1 次元超伝導体 $(TMTSF)_2PF_6$ では H_{c2} 値が著しく高く、その機構の解明に高い関心が寄せられている。新しく合成された $(DMET-TSeF)_2AuI_2$ は $(TMTSF)_2PF_6$ に類似した電子構造を持つ参照物質として関心が向けられてきたが、磁気抵抗効果による研究ではかなり異なった性質を持つことが結論されていた。申請者等は試料をグリースで包んで軽く圧力を掛けることにより、温度冷却時に見られる抵抗のジャンプを抑制できることを示し、その結果 TMTSF 塩と良く類似した電子構造を持ち、また H_{c2} の測定から、超伝導特性にも少なからぬ類似点があることを見だしている。しかし超伝導の転移特性に見られる幅が広く、極低温下の H_{c2} を決定することは出来ず現状の試料では $(TMTSF)_2PF_6$ に見られる超伝導と対比するには至れないことを結論している。

第八章では本研究で取り上げた、超伝導体の極低温下における面平行磁場の下での H_{c2} 値の実験結果について比較検討し研究の成果をとりまとめている。

論文審査の結果の要旨

有機超伝導体に面平行に磁場を掛けたときに見出される超伝導の上部臨界値 H_{c2} は弱結合 BCS 近似で得られるパウリ常磁性限界値を超えることが知られ、その原因に関心が寄せられてきた。上部臨界値が常磁性限界値を持たないなら、平行スピ対からなる三重項超伝導になっている可能性がある。その超伝導は低次元性であると共に、欠陥に対する敏感性等従来の超伝導体とは異なる特徴によっても関心が寄せられて来た。有機超伝導体はその金属状態における電子構造が明らかにされており従来の金属のそれに比べて簡明であることがそれを基に形成される超伝導性の研究にとっても有利と考えられている。

磁場は超伝導を不安定化させ破壊する働きをするが、その機構には超伝導が持つ時間反転対称性を乱すことによって超伝導を不安定化させる軌道磁気効果とスピン—重項電子対の形成を妨げるスピン磁気効果とがある。低次元超伝導体では磁場を掛ける方向を導電性の高い面に対して、変化させることにより、主たる機構を変化させることが出来る。即ち、超伝導面に直交する成分を大きくすると軌道磁気効果が超伝導を抑制する主たる役割をになうが、超伝導面に精確に平行に磁場を掛けたときには、軌道磁気効果は抑制されて、スピン磁気効果が重要な働きをする様になる。本研究では 4 種の異なるタイプの超伝導体 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br, α -(BEDT-TTF) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$, β -(BDA-TTP) $_2$ SbF $_6$, (DMET-TSeF) $_2$ AuI $_2$ を取り上げて面平行磁場下における臨界磁場について特徴を明かにすると共に、特に最近合成された超伝導体について電子的性質並びに超伝導性について明かにしている。

有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br では T_c 近傍で H_{c2} が優に弱結合 BCS 近似の基でのパウリ常磁性限界値を超える状態にあり、より高磁場での研究が待たれていた。申請者はフランスのグルノーブル高磁場研究所において 29T の磁場までの実験を行うことによってその温度依存性を調べ常磁性効果が関与していることを明かにしその BCS 近似で得られるパウリ限界値より大きくなっている原因として超伝導電子対の強結合性と常伝導状態における g 因子が低いことを指摘している。

α -(BEDT-TTF) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$ では電気抵抗の転移特性から超伝導の磁場・温度相図を明かにする過程において超伝導の転移幅が広いことまた 2T 以上の高磁場では温度低下と共に電気抵抗が下がるが有限の抵抗値が残ることを見だし、揺らぎと共に不均一性が係わっている可能性が高い事を結論している。

新しく合成された β -(BDA-TTP) $_2$ SbF $_6$ についてはその基本的な超伝導特性を示す基本的なパラメータを明らかに、比熱の測定結果を基にその超伝導性が従来型ではなく、興味ある特性を示すことを明らかにしている。

また、(DMET-TSeF) $_2$ AuI $_2$ について報告されている結果がこの物質の本性を反映するものではなくこの原因となった抵抗ジャンプ現象を抑制することによってその電子的性質が期待通り $(TMTSF)_2PF_6$ に類似した電子構造を持つ事を明らかにしている。しかし現在入手可能な結晶では超伝導の転移特性に見られる幅が広く、極低温下の H_{c2} を高い精度で決定することは出来ず、 $(TMTSF)_2PF_6$ に見られる H_{c2} 異常と比較検討するための研究は今後にゆだねている。

以上に述べた通り本論文は低次元性を特徴とする有機超伝導体の高導電面に平行に磁場を掛けることによって高磁場極限

下の超伝導状態を実現しそこにおける磁場・温度特性から超伝導体の特性を明かにすると共に取り上げた物質の特徴を明かにすることによって、有機超伝導体とその磁場下の特性を明らかにしたものであり、有機超伝導体ならびに磁場下の超伝導状態についての重要な知見をもたらしている。

よって本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。尚、主論文に報告された研究業績を中心としてこれに関連した研究分野について学識確認の試問をした結果合格と認めた。